

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和64年(1989)1月31日

G 03 C 7/42

7915-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全42頁)

⑮ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

⑯ 特 願 昭62-185030

⑰ 出 願 昭62(1987)7月24日

⑱ 発 明 者 守 本 潔 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑲ 発 明 者 藤 田 佳 弘 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フイルム株式会社内  
 ⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

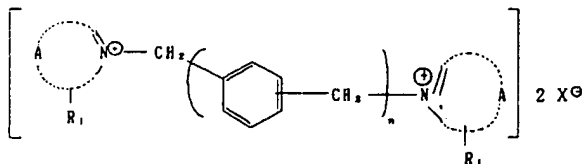
## 明 細 書

1. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法

## 2. 特許請求の範囲

像露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を下記一般式(1)で表わされる化合物の少なくとも一種の存在下において、漂白処理または漂白定着処理を行なうことを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法。

一般式(1)



(nは1または2を表わし、R<sub>1</sub>は炭素数3以上20以下の置換基を表わし、Aはヘテロ環を完成させるための有機基を表わし、X<sup>⊖</sup>はアニオンを表わす。ただし、分子内塩のときはX<sup>⊖</sup>は必要がない。)

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料(以下カラー感光材料という)を現像、漂白、定着する現像処理方法(以下単に処理という)に関するものであり、特に漂白作用を促進して、処理時間を短縮化するとともに充分な漂白を行って画質の良好なカラー写真画像を形成することができる改良された現像処理方法に関するものである。

(従来技術)

一般に、カラー感光材料の処理の基本工程は、発色現像工程と脱銀工程である。すなわち、露光されたハロゲン化銀カラー写真材料を、発色現像工程に入れる。ここでは、発色現像主薬によりハロゲン化銀が還元されて銀を生ずるとともに、酸化された発色現像主薬は発色剤と反応して色素の画像を与える。しかるのちに、カラー写真材料を脱銀工程に入れる。ここでは、酸化剤(漂白剤と通称する)の作用により前の工程で生じた銀が酸

化されたのち、定着剤と通称される銀イオンの錯化剤によって溶解され、除かれる。したがって、これらの工程を経た写真材料には色素画像のみが出来上がる。実際の現像処理は、上記の発色現像および脱銀と云う二つの基本工程のほかに、画像の写真的、物理的品質を保つため、あるいは画像の保存性を良くするため等の補助的な工程を含んでいる。たとえば、処理中の感光層の過度の軟化を防ぐための硬膜浴、現像反応を効果的に停止させる停止浴、画像を安定化される画像安定浴あるいは支持体のバックリング層を除くための脱膜浴などが挙げられる。

また上記した脱銀工程も、漂白浴と定着浴をそれぞれ別浴として二工程で行なう場合と、迅速処理化、省力化を目的として処理工程をより簡略化し、漂白剤と定着剤を共存させた漂白定着浴により一工程で行なう場合とがある。

近年カラー写真感光材料において、処理の迅速簡略化と環境汚染防止が要請されている観点から、第2鉄イオン錯塩（例えば、アミノポリカルボン

酸第2鉄イオン錯塩、等、とくにエチレンジアミンテトラ酢酸鉄(Ⅲ)錯塩)を主体とした漂白処理方法が主に利用されている。

しかしながら、第2鉄イオン錯塩は酸化力が比較的小さく漂白力が不十分なため、これを漂白剤として用いたものはたとえば塩臭化銀乳剤を主体とする低感度のハロゲン化銀カラー写真感光材料を漂白処理もしくは漂白定着処理する場合には、一応所望の目的を達することができるが、塩臭化銀あるいは沃臭化銀乳剤を主体とし、かつ色増感された高感度のハロゲン化銀カラー写真感光材料、とくに高銀量乳剤を用いている撮影用カラー反転感光材料、撮影用カラーネガ感光材料を処理する場合には、漂白作用が不十分で脱銀不良になったり、漂白するのに長時間を要するという欠点を有する。

またカラー感光材料では、一般に色増感の目的で増感色素が用いられる。特に高感化をめざして、高銀化又は高アスペクト比の平板粒子を用いる場合、ハロゲン化銀表面に吸着した増感色素が、ハ

ロゲン化銀の現像で生成された銀の漂白を阻害する問題が生じる。

第2鉄イオン錯塩以外の漂白剤としては、過硫酸塩が知られており、通常、過硫酸塩を塩化物を含有させて漂白液として使用される。しかしながら、過硫酸塩を用いた漂白液の欠点は、第2鉄イオン錯塩よりさらに漂白力が弱く、漂白するのに著しく長時間を有することである。

一般に公害性又は機器に対する腐食性のない漂白剤は漂白力が弱いという関係があり、それ故に漂白力の弱い漂白剤、特に第2鉄イオン錯塩又は過硫酸塩を使用した漂白液もしくは漂白定着液の漂白能力を増加させることが望まれている。

従来、エチレンジアミンテトラ酢酸鉄塩の如き第2鉄イオン錯塩を漂白剤とする漂白液もしくは漂白定着液の漂白能力を高める手段として種々の漂白促進剤を処理浴に添加することが提案されている。

例えば米国特許第3893858号明細書、英国特許第138842号明細書、特開昭53-1

41623号公報に記載されている如き種々のメルカプト化合物、特開昭53-95630号公報に記載されている如きジスルフィド結合を有する化合物、特公昭53-9854号公報に記載されている如きチアゾリジン誘導体、特開昭53-94927号公報に記載されている如きイソチオ尿素誘導体、特公昭45-8506号公報、特公昭49-26586号公報に記載されている如きチオ尿素誘導体、特開昭49-42349号公報に記載されている如きチオアミド化合物、特開昭55-26506号公報に記載されている如きジチオカルバミン酸塩類等があげられる。

これらの漂白促進剤の中には、確かに漂白促進効果を有するものがあるが、その効果は必ずしも十分ではなく、また特に漂白定着液中においては、安定性が極めて悪く短時間に効果を失って実用に適したものでは必ずしもなかった。

さらに、他の漂白促進剤として、たとえば、米国特許3,748,136号明細書に記載されている如きオニウム化合物、特公昭54-1205

6号公報に記載されている如きフェニレン連結アンモニウム塩、米国特許4,552,834号明細書に記載されている如きアミン化合物等がある。これらの化合物は漂白液や漂白定着液中で安定であるが、漂白促進効果が弱く、これらも必ずしも実用に適したものではなかった。

(発明が解決しようとする問題点)

このように、これらの漂白促進剤の多くは必ずしも充分満足し得る漂白促進効果を奏せず、また、漂白促進効果は優れていても、処理液中での安定性に欠けるため処理液の有効寿命が短くなり長期保存に耐え得ないという欠点を有するものが多い。

本発明の第1の目的は、毒性が低く公害防止の要請に適合し、漂白速度において優れたカラー写真処理方法を提供することである。

本発明の第2の目的は、漂白剤として漂白力の弱いもの、特に第2鉄イオン錯塩又は過硫酸塩を用いる漂白処理もしくは漂白定着処理において他の写真特性を悪化させずに漂白力を高める方法を提供することである。

式中、 $n$  は1または2を表わし、 $R_1$  は炭素数3以上20以下の置換基を表わし、 $A$  はヘテロ環を完成させるための有機基を表わし、 $X^\ominus$  はアニオンを表わす。ただし分子内塩のときは $X^\ominus$  は必要ない。

以下、一般式(1)について詳しく説明する。

$n$  は1または2を表わす。

$R_1$  は炭素数3以上20以下の置換基を表わす。

具体的には、置換あるいは無置換のアルキル基(例えば、 $n$ -プロピル、 $n$ -ブチル、3-ヒドロキシプロピル、ベンジル)、置換あるいは無置換のアリール基(例えば、フェニル、 $p$ -ニトロフェニル、 $p$ -クロロフェニル)、アルコキシカルボニル基(例えば、エトキシカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(例えば、フェノキシカルボニル)、アルキル置換アミノ基、アシル基(例えば、ベンゾイル)、 $N$ -アルキルカルバモイル基(例えば、 $N$ -ヒドロキシエチルカルバモイル)である。 $R_1$  がベンゼン環でヘテロ環に縮環していてもよい。(例えばベンゾオキサゾー

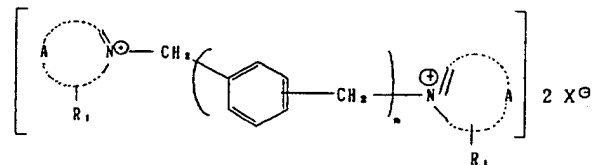
本発明の第3の目的は、本発明の化合物を感光材料あるいは漂白液もしくは漂白定着液に含有せしめた場合に漂白速度を高めることができ、かつ安定性のよい処理液を用いた漂白法を提供することである。

本発明の第4の目的は、とくに撮影感度を有するカラー写真感光材料を迅速に漂白もしくは漂白定着することのできる方法を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明の前記の諸目的は、露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を発色現像し、次いで漂白処理及び定着処理するかまたは漂白定着処理するカラー写真処理法において、下記的一般式(1)で表わされる化合物の存在下で漂白処理または漂白定着処理を行うことで達成された。

一般式(1)



ル環、ベンゾチアゾール環、キノリン環)。

$A$  はヘテロ環を完成させるための有機基を表わし、酸素原子、窒素原子、硫黄原子を含んでもよく、 $R_1$  がベンゼン環のとき縮環してもよい。好ましい例として $A$  は5~6員環をあげることができ、さらに好ましい例としてピリジン環をあげることができる。

$R_1$  としては、置換もしくは無置換のアルキル、またはアリール基が好ましい。特にアリール基たとえばフェニル基が特に好ましい。

$R_1$  の炭素数は、3~10が好ましく、特に3~7が好ましい。

また、 $n$  としては合成上から1が好ましい。

$X$  はアニオンを表わす。例えば、塩素イオン、臭素イオン、ヨウ素イオン、硝酸イオン、硫酸イオン、 $p$ -トルエンスルホナート、オギザラートを表わす。ただし、分子内塩のときは、 $X$  は必要がない。

一般式(1)の化合物は漂白液や漂白定着液(共に補充液でも可)もしくはそれらの前浴に添

加するのが好ましいが、あらかじめ感光材料中に含有させておき漂白液や漂白定着液に持ち込ませることも可能である。漂白液、漂白定着液あるいはそれらの前浴に添加する場合の添加量としては好ましくは  $1 \times 10^{-3}$  から  $1 \times 10^{-1}$  mol / l、より好ましくは  $1 \times 10^{-3}$  から  $2 \times 10^{-2}$  mol / l、最も好ましくは  $2 \times 10^{-3}$  から  $1 \times 10^{-2}$  mol / l である。感光材料内蔵の場合、 $1 \times 10^{-4}$  から  $1 \times 10^{-2}$  mol / ml、より好ましくは  $2 \times 10^{-4}$  から  $5 \times 10^{-3}$  mol / ml である。一般式 (I) の化合物は漂白促進剤として単独で用いても良いし2種以上併用しても良い。

本発明の化合物のようなオニウム化合物を漂白促進剤として用いようとする試みはこれまでも行なわれてきた。例えば米国特許3,748,136号明細書にはオニウム化合物の例が挙げられており、さらにこの中から選択的な化合物として、フェニレン連結アンモニウム塩が特公昭54-12056号公報に記載されている。また同様に選択的な化合物として特開昭49-59644号公報

に記載の化合物が挙げられるが、これらの明細書に具体的に挙げられた化合物を用いてテストを行なったところ漂白促進効果を示したものはわずかであり、その効果も極く小さなものであった。

そこで本発明者等は、さらに多くの化合物についてテストを行ない研究を重ねた結果、本発明の化合物を見出したのである。

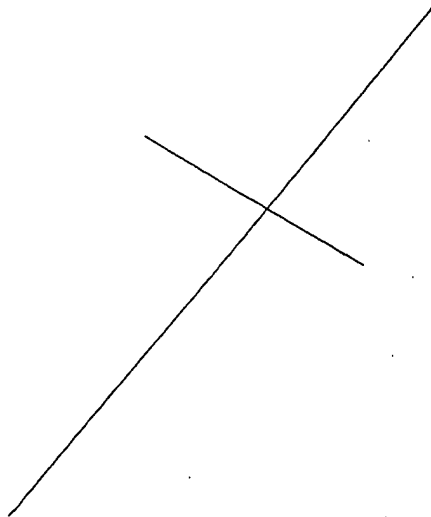
本発明化合物は、 $R_1$  の炭素数が3以上20以下であることが特徴である。特公昭54-12056号公報に記載されている化合物例は、 $R_1$  はメチル基あるいは水素原子であり、このような化合物の漂白促進効果は極く小さなものであった。つまり、 $R_1$  の炭素数を多くすることは溶解性の低下につながり、漂白促進効果の向上は期待されないと予想されたが、炭素数を3以上にすると予想外に著しく漂白促進効果が得られたことは驚くべきことである。

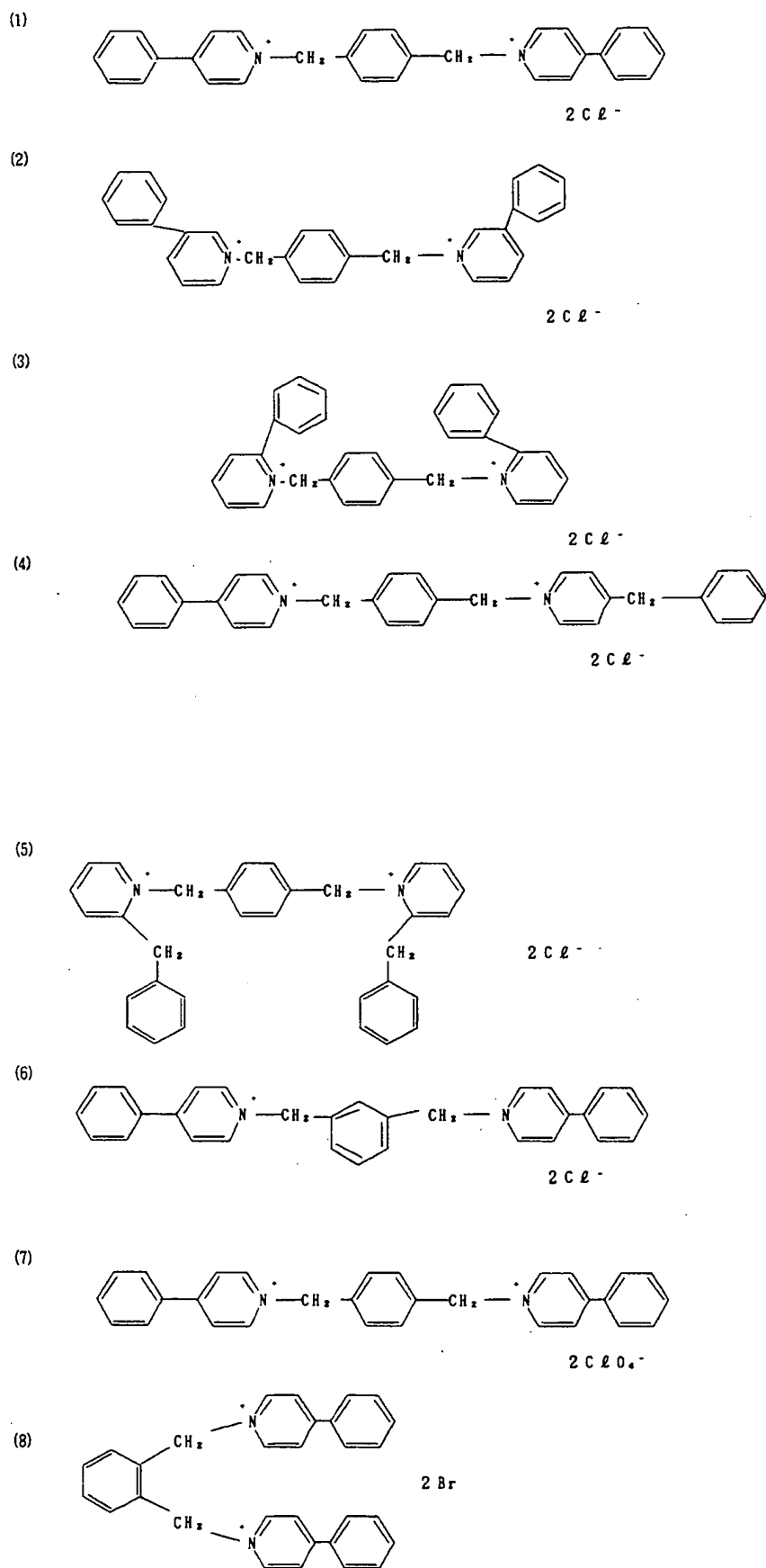
また  $R_1$  の炭素数が20をこえると化合物自体の溶解性が大巾に低下する点で好ましくない。そ

を有することが重要である。

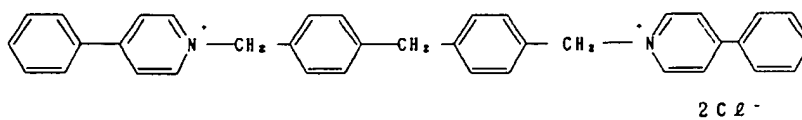
本発明化合物は特異的に大きな漂白促進能を有し、しかも漂白液や漂白定着液中で安定で、現在一般的に行なわれているような自動現像機を用いた長期連続処理にも充分使用可能である。

次に本発明の具体的化合物を記すが、これらに限られるものではない。

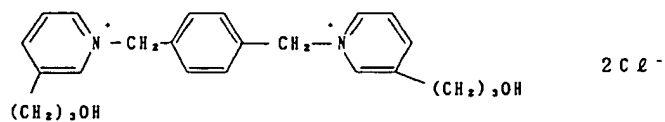




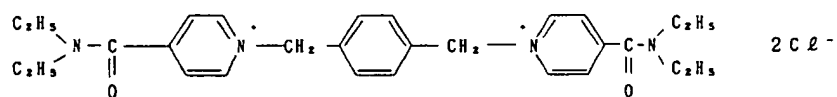
(9)



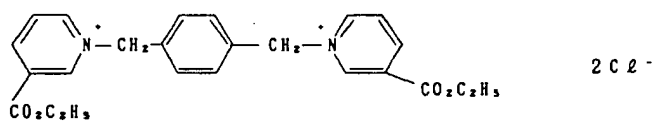
00



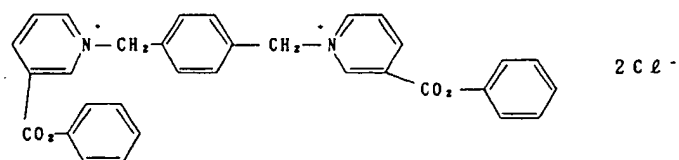
00



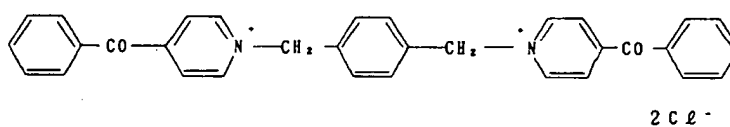
02



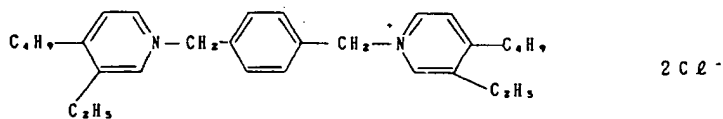
03



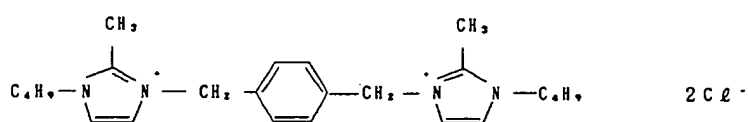
04



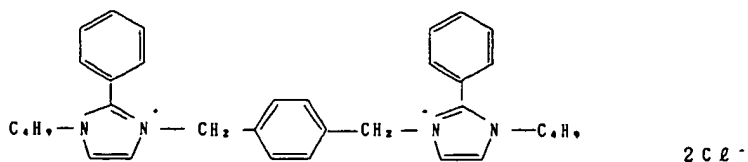
05



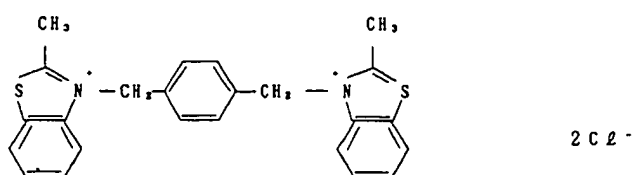
06



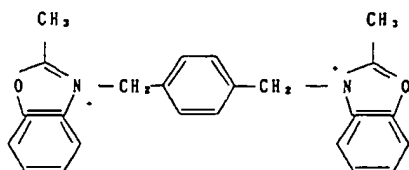
07



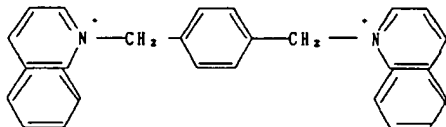
08



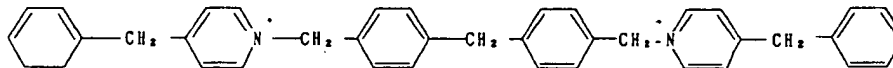
(19)

2 Cl<sup>-</sup>

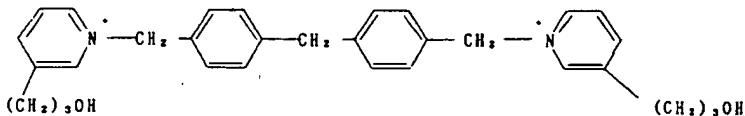
(20)

2 Cl<sup>-</sup>

(21)

2 Cl<sup>-</sup>

(22)

2 Cl<sup>-</sup>

本発明の化合物の合成は一般によく知られた方法（例えば、参照 特公昭54-12056号公報）により容易に合成することができるが具体的方法を以下に記す。

#### 化合物(4)の合成

p-キシリレンジクロリド12gと4-ベンジルピリジン25.5gをイソプロピルアルコール100ml中に加え、30分加熱攪拌した。放冷後酢酸エチル100mlを加え、生じた結晶を濾取した。エタノール700mlから再結晶し、化合物(4)を得た。

21.5g (59%)

他の化合物も同様に合成できる。

本発明は脱銀工程として漂白浴、漂白定着浴、定着浴等を組み合わせたいかなる処理においても効果を発揮する。脱銀工程としては例えば下記のもの挙げられるが、これらに限定はされない。

Na 1 漂白一定着

Na 2 漂白-水洗一定着

Na 3 漂白-漂白定着

Na 4 漂白-漂白定着一定着

Na 5 定着-漂白定着

Na 6 漂白定着

脱銀工程としては上記Na 6が最も好ましい。

また、脱銀工程は通常現像工程の後に行なわれるが、これらの間に水洗やリンス、漂白促進などの浴を設けても良い。

さらに、各工程は順流または向流の多段処理方式が好ましい。特に2段または3段の向流方式が好ましい。

本発明において、漂白液及び漂白定着液に用いられる漂白剤としては、公知のあらゆるものが使用可能であるが、特に、漂白液にはアミノポリカルボン酸第二鉄錯塩及び過硫酸塩が好ましく、漂白定着液にはアミノポリカルボン酸第二鉄錯塩が好ましい。アミノポリカルボン酸第二鉄錯塩は、第二鉄イオンとアミノポリカルボン酸又はその塩との錯体であり、アミノポリカルボン酸の代表例としては以下の通りである。

A-1 エチレンジアミン四酢酸

- A-2 ジエチレントリアミン五酢酸
- A-3 1, 3-ジアミノプロパン四酢酸
- A-4 1, 2-ジアミノプロパン四酢酸
- A-5 エチレンジアミン-N-( $\beta$ -オキシ  
エチル)-N, N', N'-三酢酸
- A-6 ニトリロ三酢酸
- A-7 1, 2-シクロヘキサレンジアミン四酢  
酸
- A-8 イミノジ酢酸
- A-9 ジヒドロキシエチルグリシン
- A-10 エチルエーテルジアミン四酢酸
- A-11 グリコールエーテルジアミン四酢酸
- A-12 エチレンジアミンテトラプロピオン酸

などを挙げるができるが、これらの例示化合物に限定されない。

これらの化合物の中では特にA-1~A-3、A-7、A-8、A-11が好ましい。

アミノポリカルボン酸第2鉄錯塩は錯塩の形で使用しても良いし、第2鉄塩、例えば硫酸第2鉄、塩化第2鉄、硝酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウ

ム、燐酸第2鉄などとアミノポリカルボン酸を用いて溶液中で第2鉄イオン錯塩を形成させてもよい。錯塩の形で使用する場合は、1種類の錯塩を用いてもよいし、又2種類以上の錯塩を用いてもよい。一方、第2鉄塩とアミノポリカルボン酸を用いて溶液中で錯塩を形成する場合は第2鉄塩を1種類又は2種類以上使用してもよい。更にアミノポリカルボン酸を1種類又は2種類以上使用してもよい。また、いずれの場合にも、アミノポリカルボン酸を第2鉄イオン錯塩を形成する以上に過剰に用いるのが好ましい。

アミノポリカルボン酸及びその第二鉄錯塩は通常、アルカリ金属塩やアンモニウム塩の形で使用するのが好ましく、特にアンモニウム塩が溶解性の点で好ましい。

また上記の第2鉄イオン錯塩を含む漂白液又は漂白定着液には鉄以外のコバルト、銅等の金属イオン錯塩が入っていてもよい。

過硫酸塩としてはアンモニウム塩、カリウム塩、ナトリウム塩、などが挙げられる。

さらに、漂白液や漂白定着液中もしくはこれらの前浴中には本発明の漂白促進剤の他に従来漂白促進剤として知られている化合物を添加することができる。このような漂白促進剤については、例えば、米国特許第3, 893, 858号明細書、ドイツ特許第1, 290, 812号明細書、英国特許第1, 138, 842号明細書、特開昭53-95630号公報、リサーチ・ディスクロージャー第17129号(1978年7月号)に記載のメルカプト基またはジスルフィド基を有する化合物、特開昭50-140129号公報に記載のチアゾリジン誘導体、米国特許第3, 706, 561号明細書に記載のチオ尿素誘導体、特開昭58-16235号公報に記載の沃化物、ドイツ特許第2, 748, 430号明細書に記載のポリエチレンオキサイド類、特公昭45-8836号公報に記載のポリアミン化合物などを用いることができる。特に好ましくは英国特許第1, 138, 842号明細書記載のようなメルカプト化合物が好ましい。

これらの漂白促進剤は本発明の漂白能を有する処理液の前浴に添加して使用することもできる。

本発明を構成する漂白液には、漂白剤及び上記化合物の他に、臭化物、例えば臭化カリウム、臭化ナトリウム、臭化アンモニウム又は塩化物、例えば塩化カリウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウムなどの再ハロゲン化剤を含むことができる。再ハロゲン化剤の濃度は漂白液1ℓあたり0.1~5モル、好ましくは0.5~3モルである。他に、硝酸ナトリウム、硝酸アンモニウム等の硝酸塩、硫酸、硫酸ナトリウム、硫酸アンモニウム等の硫酸塩、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、亜硫酸、燐酸、燐酸ナトリウム、クエン酸、クエン酸ナトリウム、酒石酸などのpH緩衝能を有する1種類以上の無機酸、有機酸及びこれらの塩など通常漂白液に用いることが公知の添加剤を添加することができる。

本発明において、漂白液1ℓ当りの漂白剤の量は0.05モル~1モルであり、好ましくは0.1モル~0.5モルである。



また漂白液のpHは、漂白剤がアミノポリカルボン酸第二鉄塩の場合4.0～8.0、特に5.0～6.5になることが好ましく、過硫酸塩の場合0.5～8.0、好ましくは2.0～4.0である。漂白液の温度は10～60℃で処理可能であるが好ましくは30～50℃、より好ましくは35～45℃である。漂白液の補充量は感光材料1㎡あたり50～2000㎖が好ましいがより好ましくは1000～5000㎖である。

本発明において漂白定着液1ℓ当りの漂白剤の量は0.05モル～0.5モルであり、好ましくは0.1モル～0.4モルである。

また漂白定着液中には定着剤としてチオ硫酸ナトリウム、チオ硫酸アンモニウム、チオ硫酸アンモニウムナトリウム、チオ硫酸カリウムの如きチオ硫酸塩、チオシアン酸ナトリウム、チオシアン酸アンモニウム、チオシアン酸カリウムの如きチオシアン酸塩、チオ尿素、チオエーテル等を用いることができる。これら定着剤の量は漂白定着液1ℓ当り0.3モル～3モル、好ましくは0.5モル

～2モルである。

以上の漂白剤、定着剤のほか漂白定着液には前記漂白液に含まれる化合物が含まれてよい。

漂白定着液には、保恒剤としての亜硫酸塩、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム及び、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アルデヒド化合物の重亜硫酸塩付加物、例えばアセトアルデヒド重亜硫酸ナトリウムなどを含有させることができる。更に、各種の蛍光増白剤や消泡剤あるいは界面活性剤、ポリビニルピロリドン、メタノール等の有機溶剤を含有させることができる。

漂白定着液のpHは4.0～9.0、好ましくは5.0～8.0、より好ましくは6.0～7.5である。

また、漂白定着液の好ましい温度範囲は漂白液の場合と同じである。

漂白定着液の補充量としては感光材料1㎡あたり300㎖から3000㎖が好ましいが、より好ましくは300㎖から1000㎖である。

本発明の化合物は特開昭61-75352号公

報に記載されたような漂白-漂白定着工程にも使用できる。この場合、漂白液または漂白定着液の片方に添加しても良いし、両方に添加しても良い。

本発明の処理方法において定着液には前記漂白定着液に含まれる化合物を全て含むことができる。

定着液のpHは3.0～9.0、好ましくは5.0～8.0、処理時間は20秒～10分が好ましく、30秒～4分がより好ましい。含まれる定着剤の好ましい濃度及び好ましい温度は前記漂白定着液と同じである。

漂白、漂白定着または定着工程のすぐ後に水洗または安定化工程が続く場合、これらのオーバーフロー液の一部または全部を漂白、漂白定着、定着などの処理液へ導入することが好ましい。

本発明に使用されるカラー現像液中には、公知の芳香族第一級アミンカラー現像主薬を含有する。好ましい例はp-フェニレンジアミン誘導体であり、代表例を以下に示すがこれらに限定されるものではない。

D-1 N,N-ジエチル-p-フェニレンジア

ミン

D-2 2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン

D-3 2-アミノ-5-(N-エチル-N-ラウリルアミノ)トルエン

D-4 4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン

D-5 2-メチル-4-(N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ)アニリン

D-6 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-(メタンスルホンアミド)エチル)-アニリン

D-7 N-(2-アミノ-5-ジエチルアミノフェニルエチル)メタンスルホンアミド

D-8 N,N-ジメチル-p-フェニレンジアミン

D-9 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-メトキシエチルアニリン

D-10 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-

$N-\beta$ -エトキシエチルアニリン

D-11 4-アミノ-3-メチル-N-エチル-

$N-\beta$ -ブトキシエチルアニリン

上記  $p$ -フェニレンジアミン誘導体のうち特に好ましくは例示化合物 D-5 である。

また、これらの  $p$ -フェニレンジアミン誘導体は硫酸塩、塩酸塩、亜硫酸塩、 $p$ -トルエンスルホン酸塩などの塩であってもよい。該芳香族一級アミン現像主薬の使用量は現像液 1ℓ 当り好ましくは約 0.1g～約 20g、より好ましくは約 0.5g～約 10g の濃度である。

又、カラー現像液には保恒剤として、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、重亜硫酸ナトリウム、重亜硫酸カリウム、メタ亜硫酸ナトリウム、メタ亜硫酸カリウム等の亜硫酸塩や、カルボニル亜硫酸付加物を必要に応じて添加することができる。しかしながら、カラー現像液の発色性向上のためには亜硫酸イオンは実質的に含有しない方が好ましい。ここでいう“実質的に含有しない”とは、カラー現像液 1ℓ 当り、亜硫酸ナトリウム換算で

0.5g/ℓ 以下、好ましくは 0.2g/ℓ 以下、より好ましくは、全く、含有しないことである。

又、前記カラー現像主薬を直接、保恒する化合物として、各種ヒドロキシルアミン類、特願昭 61-186559 号記載のヒドロキサム酸類、同 61-170756 号記載のヒドラジン類や、ヒドラジド類、同 61-188742 号及び同 61-203253 号記載のフェノール類、同 61-188741 号記載の  $\alpha$ -ヒドロシケトン類や  $\alpha$ -アミノケトン類、及び／又は、同 61-180616 号記載の各種糖類を添加するのが好ましい。又、上記化合物と併用して、特願昭 61-147823 号、同 61-166674 号、同 61-165621 号、同 61-164515 号、同 61-170789 号、及び同 61-168159 号等に記載のモノアミン類、同 61-173595 号、同 61-164515 号、同 61-186560 号等に記載のジアミン類、同 61-165621 号、及び同 61-169789 号記載のポリアミン類、同 61-188619 号記載のボ

リアミン類、同 61-197760 号記載のニトロキシラジカル類、同 61-186561 号、及び 61-197419 号記載のアルコール類、同 61-198987 号記載のオキシム類、及び同 61-265149 号記載の 3 級アミン類を使用するのが好ましい。

その他保恒剤として、特開昭 57-44148 号及び同 57-53749 号に記載の各種金属類、特開昭 59-180588 号記載のサリチル酸類、特開昭 54-3532 号記載のアルカノールアミン類、特開昭 56-94349 号記載のポリエチレンイミン類、米国特許第 3,745,544 号記載の芳香族ポリヒドロキシ化合物等を必要に応じて含有しても良い。特に芳香族ポリヒドロキシ化合物の添加が好ましい。

本発明に使用されるカラー現像液は、好ましくは pH 9～12、より好ましくは 9～11.0 であり、そのカラー現像液には、その他に既知の現像液成分の化合物を含ませることができる。

上記 pH を保持するためには、各種緩衝剤を用

いるのが好ましい。

緩衝剤の具体例としては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、四ホウ酸ナトリウム（ホウ砂）、四ホウ酸カリウム、 $o$ -ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、 $o$ -ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）などを挙げることができる。しかしながら本発明は、これらの化合物に限定されるものではない。

該緩衝剤のカラー現像液への添加量は、0.1モル/ℓ 以上であることが好ましく、特に 0.1モル/ℓ～0.4モル/ℓ であることが特に好ましい。

その他、カラー現像液中にはカルシウムやマグネシウムの沈殿防止剤として、あるいはカラー現

像液の安定性向上のために、各種キレート剤を用いることができる。

キレート剤としては有機酸化合物が好ましく、例えばアミノポリカルボン酸類、有機ホスホン酸類、ホスホノカルボン酸類をあげることができる。以下に具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

ニトリロ三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、エチレンジアミン四酢酸、N, N, N'-トリメチレンホスホン酸、エチレンジアミン-N, N, N'-テトラメチレンホスホン酸、トランスシクロヘキサンジアミン四酢酸、1, 2-ジアミノプロパン四酢酸、ヒドロキシエチルイミノジ酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、エチレンジアミノルトヒドロキシフェニル酢酸、2-ホスホノブタン-1, 2, 4-トリカルボン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、N, N'-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸 これらのキレート剤は必要に応じて2種以上併用しても良い。

国特許第2, 494, 903号、同3, 128, 182号、同4, 230, 796号、同3, 253, 919号、特公昭41-11431号、米国特許第2, 482, 546号、同2, 596, 926号及び同3, 582, 346号等に記載のアミン系化合物、特公昭37-16088号、同42-25201号、米国特許第3, 128, 183号、特公昭41-11431号、同42-23883号及び米国特許第3, 532, 501号等に表わされるポリアルキレンオキサイド、その他1-フェニル-3-ピラゾリドン類、イミダゾール類、等を必要に応じて添加することができる。

本発明においては、必要に応じて、任意のカブリ防止剤を添加できる。カブリ防止剤としては、塩化ナトリウム、臭化カリウム、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化合物及び有機カブリ防止剤が使用できる。有機カブリ防止剤としては、例えばベンゾトリアゾール、6-ニトロベンズイミダゾール、5-ニトロイソインダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾ

これらのキレート剤の添加量はカラー現像液中の金属イオンを封鎖するのに充分な量であれば良い。例えば1ℓ当り0.1g~10g程度である。

カラー現像液には、必要により任意の現像促進剤を添加することができる。しかしながら、本発明のカラー現像液は、公害性、調液性及び色汚染防止の点で、ベンジルアルコールを実質的に含有しない場合が好ましい。ここで「実質的に」とは現像液1ℓ当たり2ml以下、好ましくは全く含有しないことを意味する。

その他現像促進剤としては、特公昭37-16088号、同37-5987号、同38-7826号、同44-12380号、同45-9019号及び米国特許第3, 813, 247号等に表わされるチオエーテル系化合物、特開昭52-49829号及び同50-15554号に表わされるp-フェニレンジアミン系化合物、特開昭50-137726号、特公昭44-30074号、特開昭56-156826号及び同52-43429号、等に表わされる4級アンモニウム塩類、米

リアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンズイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンズイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニンの如き含窒素ヘテロ環化合物を代表例としてあげることができる。

本発明に使用されるカラー現像液には、蛍光増白剤を含有してもよい。蛍光増白剤としては、4, 4'-ジアミノ-2, 2'-ジスルホスチルベン系化合物が好ましい。添加量は0~5g/ℓ好ましくは0.1g~4g/ℓである。

又、必要に応じてアルキルスルホン酸、アリーホスホン酸、脂肪族カルボン酸、芳香族カルボン酸等の各種界面活性剤を添加しても良い。

本発明のカラー現像液の処理温度は20~50℃好ましくは30~45℃である。処理時間は20秒~5分好ましくは30秒~3分である。補充量は少ない方が好ましいが、感光材料1ml当り100~1500ml好ましくは100~800mlである。更に好ましくは100ml~400mlであ

る。

又、カラー現像浴は必要に応じて2浴以上に分割し、最前浴あるいは最後浴からカラー現像補充液を補充し、現像時間の短縮化や補充量の低減を実施しても良い。

本発明の処理方法はカラー反転処理にも用いる。本発明ではこのときに用いる黒白現像液として通常知られているカラー写真感光材料の反転処理に用いられる黒白第1現像液と呼ばれるものもしくは、黒白感光材料の処理に用いられるものを使用できる。また一般に黒白現像液に添加されるよく知られた各種の添加剤を含有せしめることができる。

代表的な添加剤としては、1-フェニル-3-ピラゾリドン、メトールおよびハイドロキノンのような現像主薬、亜硫酸塩のような保恒剤、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリから成る促進剤、臭化カリウムや、2-メチルベンツイミダゾール、メチルベンツチアゾール等の無機性もしくは、有機性の抑制剤、ポ

等に記載の化合物を用いることもできる。

安定化工程に用いる安定液としては、色素画像を安定化される処理液が用いられる。例えば、pH3~6の緩衝能を有する液、アルデヒド（例えば、ホルマリン）を含有した液などを用いることができる。安定液には、必要に応じてアンモニウム化合物、Bi、Alなどの金属化合物、蛍光増白剤、キレート剤（例えば、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジホスホン酸）、殺菌剤、防ばい剤、硬膜剤、界面活性剤などを用いることができる。

また水洗工程や安定化工程は、多段向流方式が好ましく、段数としては2~4段が好ましい。補充量としては単位面積当り前浴からの持込量の1~50倍、好ましくは2~30倍、より好ましくは2~15倍である。

これらの水洗工程もしくは安定化工程に用いられる水としては、水道水の他、イオン交換樹脂などによってCa、Mg濃度を5mg/l以下に脱イオン処理した水、ハロゲン、紫外線殺菌灯等によ

りリン酸塩のような硬水軟化剤、微量のヨウ化物や、メルカプト化合物から成る現像抑制剤をあげることができる。

本発明の処理方法は、前述した発色現像、漂白、漂白定着などの処理工程からなっている。ここで、漂白定着工程の後には、水洗及び安定化などの処理工程を行なうことが一般的に行なわれているが、漂白定着工程後、実質的な水洗を行わず安定化処理を行なう簡便な処理方法を用いることもできる。

水洗工程に用いられる水洗水には、必要に応じて公知の添加剤を含有させることができる。例えば、無機リン酸、アミノポリカルボン酸、有機リン酸等の硬水軟化剤、各種バクテリアや藻の増殖を防止する殺菌剤・防ばい剤（例えば、イソチアゾロン、有機塩素系殺菌剤、ベンゾトリアゾール等）、乾燥負荷、ムラを防止するための界面活性剤などを用いることができる。または、L. E. West, "Water Quality Criteria", Phot. Sci. and Eng., vol.9, No.6, page 344~359 (1965)

り殺菌された水を使用するのが好ましい。

以上の感光材料の各処理工程において、自動現像機による連続処理を行なった場合、蒸発による処理液の濃縮が起きることがあり、特に処理量が少ない場合や処理液の開口面積が大きい場合に顕著となる。このような処理液の濃縮を補正するため、適当量の水または補正液を補充することが好ましい。

本発明は種々のカラー感光材料に適用することができる。一般用若しくは映画用のカラーネガフィルム、スライド用若しくはテレビ用のカラー反転フィルム、カラーペーパー、カラーポジフィルム及びカラー反転ペーパー、直接ポジカラー感光材料等を代表例として挙げるることができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、リサーチ・ディスクロージャー、vol.176, Item No.17643、(I)項に記載された方法を用いて調製することができる。

本発明に用いられるハロゲン化銀カラー写真感光材料には、臭化銀、沃臭化銀、沃塩臭化銀、塩

臭化銀および塩化銀のいずれのハロゲン化銀を用いてもよい。

写真乳剤中のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体のような規則的な結晶を有するいわゆるレギュラー粒子でもよく、また球状などのような変則的な結晶形を持つもの、双晶面などの結晶欠陥を持つものあるいはそれらの複合形でもよい。

ハロゲン化銀の粒径は、0.1ミクロン以下の微粒子でも投影面積直径が10ミクロンに至る迄の大サイズ粒子でもよく、狭い分布を有する単分散乳剤でも、あるいは広い分布を有する多分散乳剤でもよい。

また単分散乳剤としては、平均粒子直径が約0.1ミクロンより大きいハロゲン化銀粒子で、その少なくとも約95重量%が平均粒子直径の±40%内にあるような乳剤が代表的である。平均粒子直径が約0.25~2ミクロンであり、少なくとも約95重量%又は数量で少なくとも約95%のハロゲン化銀粒子を平均粒子直径±20%の範囲

通常40モル%以下であり、好ましくは20モル%以下、より好ましくは15モル%以下である。また、プリント用感光材料には塩化銀、臭化銀が特に好ましい。

平板状粒子は均一なハロゲン組成からなるものであっても異なるハロゲン組成を有する2以上の相からなるものであってもよい。例えば、沃臭化銀を用いる場合、この沃臭化銀平板状粒子はそれぞれ沃化物含有量の異なる複数の相からなる層状構造を有するものを用いることもできる。特開昭58-113928号あるいは特開昭59-99433号等において、平板状ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成およびハロゲンの粒子内分布の好ましい例が記載されている。

内としたような乳剤を本発明で使用できる。

結晶構造は一様なものでも、内部と外部とが異なるハロゲン組成からなる物でもよく、層状構造をなしていてもよい。これらの乳剤粒子は、英国特許第1,027,146号、米国特許第3,505,068号、同4,444,877号および特開昭60-143331号等に開示されている。また、エピタキシャル接合によって組成の異なるハロゲン化銀が接合されていてもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤に平板状粒子を用いることによって、増感色素による色増感効率の向上を含む感度の向上、感度の粒状性の関係の改良、シャープネスの改良、現像進行性の改良、カバリングパワーの向上、クロスオーバーの改善などが達成できる。ここで平板状ハロゲン化銀粒子とは、その直径/厚みの比が5以上のものであり、例えば8を超えるものや5以上8以下のものがある。

高感度感光材料に用いるものには沃臭化銀が特に好ましい。沃臭化銀の場合、沃化銀含有量は、

本発明における平板状ハロゲン化銀粒子の好ましい使用方法としては、リサーチ・ディスクロージャーNo22534(1983年1月)、同No25330(1985年5月)に詳細に記述されており、そこでは例えば平板状粒子の厚みと光学的性質の関係に基づいた使用法が開示されている。

次に、ハロゲン化銀粒子形成の熟成を促進するにはハロゲン化銀溶剤が有用である。例えば熟成を促進するのに過剰量のハロゲンイオンを反応器中に存在せしめることが知られている。ハロゲンイオン以外の熟成剤としては、アンモニアあるいは、アミン化合物、チオシアネート塩、例えばアルカル金属チオシアネート塩、特にナトリウム及びカリウムチオシアネート塩、並びにアンモニウムチオシアネート塩を用いることができる。チオシアネート熟成剤を用いることは米国特許第2,222,264号、同2,448,534号および同3,320,069号に教示が見られる。また米国特許第3,271,157号、同3,574,628号および同3,737,313号に記

載されるような常用されるチオエーテル熟成剤を用いることもできる。あるいは特開昭53-82408号、同53-144319号に開示されているようなチオン化合物を用いることもできる。

ハロゲン化銀乳剤は通常は化学的に増感される。化学増感は最適には、金化合物とチオシアネート化合物の存在下に、または米国特許第3,857,711号、同4,266,018号および同4,054,457号に記載される硫黄含有化合物もしくはハイポ、チオ尿素系化合物、ロダニン系化合物などの硫黄含有化合物の存在下に行う。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、メチン色素類その他によって分光増感されてもよい。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアニン色素、および複合メロシアニン色素に属する色素である。

これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合わせを用いてもよく、増感色素の組合わせは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用を

ウム塩化合物、ウレタン誘導体、尿素誘導体、イミダゾール誘導体、3-ピラゾリドン類等を含んでもよい。

本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のカブリを防止し、あるいは写真性能を安定化させるなどの目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわちアゾール類、例えばベンゾチアゾリウム類、ニトロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、クロロベンズイミダゾール類、ブロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトベンゾチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、アミノチアゾール類、ベンゾチアゾール類、ニトロベンゾチアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル5-メルカプトテトラゾール）など；メルカプトピリミジン類；メルカプトトリアジン類；例えばオキサゾリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えばトリアザインデン類、テ

持たない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。

これらの色素などとしては、リサーチ・ディスクロージャー、vol.176、Item No.17643、IV（1978年12月）に記載されたものを用いる。

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤を分光増感する際には、乳剤調製のどの段階でも行なうことができる。米国特許第4,183,756号および同4,225,666号では、ハロゲン化銀粒子形成の安定な核の形成以後に分光増感色素を乳剤に添加することにより、写真感度の増加やハロゲン化銀粒子による分光増感色素の吸着の強化などの利点があることが開示されている。

本発明の写真感光材料の写真乳剤層には感度上昇、コントラスト上昇、または現像促進の目的でたとえばポリアルキレンオキシドまたはそのエーテル、エステル、アミンなどの誘導体、チオエーテル化合物、チオモルフォリン類、四級アンモニ

ラアザインデン類（特に4-ヒドロキシ置換（1,3,3a,7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類など；ベンゼンチオスルホン酸、ベンゼンスルフィン酸、ベンゼンスルホン酸アミド等のようなカブリ防止剤または安定剤として知られた多くの化合物を加えることができる。

本発明には種々のカラーカプラーを使用することができる。その具体例は前出のリサーチ・ディスクロージャー（RD）No.17643、VII-C~Gに記載された特許に記載されている。色素形成カプラーとしては、減色法の三原色（すなわち、イエロー、マゼンタおよびシアン）を発色現像で与えるカプラーが重要であり、耐拡散性の、4当量または2当量カプラーの具体例は前述RD17643、VII-CおよびD項記載の特許に記載されたカプラーの外、下記のを本発明で好ましく使用できる。

本発明に使用できるイエローカプラーとしては、オイルプロテクト型のアシルアセトアミド系カプラーが代表例として挙げられる。その具体例は、

米国特許第2, 407, 210号、同第2, 875, 057号および同第3, 265, 506号などに記載されている。本発明には、二当量イエローカブラーの使用が好ましく、米国特許第3, 408, 194号、同第3, 447, 928号、同第3, 933, 501号および同第4, 022, 620号などに記載された酸素原子離脱型のイエローカブラーあるいは特公昭55-10739号、米国特許第4, 401, 752号、同第4, 326, 024号、RD18053 (1979年4月)、英国特許第1, 425, 020号、西独出願公開第2, 219, 917号、同第2, 261, 361号、同第2, 329, 587号および同第2, 433, 812号などに記載された窒素原子離脱型のイエローカブラーがその代表例として挙げられる。 $\alpha$ -ビバロイルアセトアニリド系カブラーは発色色素の堅牢性、特に光堅牢性が優れており、一方、 $\alpha$ -ベンゾイルアセトアニリド系カブラーは高い発色濃度が得られる。

本発明に使用できるマゼンタカブラーとしては、

許第3, 369, 879号記載のピラゾロベンズイミダゾール類、好ましくは米国特許第3, 725, 067号に記載されたピラゾロ (5, 1-c) (1, 2, 4) トリアゾール類、リサーチ・ディスクロージャー24220 (1984年6月) に記載のピラゾロテトラゾール類およびリサーチ・ディスクロージャー24230 (1984年6月) に記載のピラゾロピラゾール類が挙げられる。発色色素のイエロー副吸収の少なさおよび光堅牢性の点で欧州特許第119, 741号に記載のイミダゾ (1, 2-b) ピラゾール類は好ましく、欧州特許第119, 860号に記載のピラゾロ (1, 5-b) (1, 2, 4) トリアゾールは特に好ましい。

本発明に使用できるシアンカブラーとしては、オイルプロテクト型のナフトール系およびフェノール系のカブラーがあり、米国特許第2, 474, 293号に記載のナフトール系カブラー、好ましくは米国特許第4, 052, 212号、同第4, 146, 396号、同第4, 228, 233号お

オイルプロテクト型の、インダゾロン系もしくはシアノアセチル系、好ましくは5-ピラゾロン系およびピラゾロトリアゾール類などピラゾロアゾール系のカブラーが挙げられる。5-ピラゾロン系カブラーは3-位がアリールアミノ基もしくはアシルアミノ基で置換されたカブラーが、発色色素の色相や発色濃度の観点で好ましく、その代表例は、米国特許第2, 311, 082号、同第2, 343, 703号、同第2, 600, 788号、同第2, 908, 573号、同第3, 062, 653号、同第3, 152, 896号および同第3, 936, 015号などに記載されている。二当量の5-ピラゾロン系カブラーの離脱基として、米国特許第4, 310, 619号に記載された窒素原子離脱基または米国特許第4, 351, 897号に記載されたアリールチオ基が好ましい。また欧州特許第73, 636号に記載のバラスト基を有する5-ピラゾロン系カブラーは高い発色濃度が得られる。

ピラゾロアゾール系カブラーとしては、米国特

および同第4, 296, 200号に記載された酸素原子離脱型の二当量ナフトール系カブラーが代表例として挙げられる。またフェノール系カブラーの具体例は、米国特許第2, 369, 929号、同第2, 801, 171号、同第2, 772, 162号、同第2, 895, 826号などに記載されている。湿度および温度に対し堅牢なシアンカブラーは、本発明で好ましく使用され、その典型例を挙げると、米国特許第3, 772, 002号に記載されたフェノール核のメタ位にエチル基以上のアルキル基を有するフェノール系シアンカブラー、米国特許第2, 772, 162号、同第3, 758, 308号、同第4, 126, 396号、同第4, 334, 011号、同第4, 327, 173号、西独特許公開第3, 329, 729号および特開昭59-166956号などに記載された2, 5-ジアシルアミノ置換フェノール系カブラーおよび米国特許第3, 446, 622号、同第4, 333, 999号、同第4, 451, 559号および同第4, 427, 767号などに記

載された2-位にフェニルウレイド基を有しかつ5-位にアシルアミノ基を有するフェノール系カブラーなどである。

発色色素が過度に拡散性を有するカブラーを併用して粒状性を改良することができる。このようなカブラーは、米国特許第4,366,237号などにマゼンタカブラーの具体例が、また欧州特許第96,570号などにはイエロー、マゼンタもしくはシアンカブラーの具体例が記載されている。

色素形成カブラーおよび上記の特殊カブラーは、二量体以上の重合体を形成してもよい。ポリマー化された色素形成カブラーの典型例は、米国特許第3,451,820号などに記載されている。ポリマー化マゼンタカブラーの具体例は、米国特許第4,367,282号などに記載されている。

カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出するカブラーもまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカブラーは前述のRD17643、VI～F項に記載された特許の

カブラーが有用である。

本発明の感光材料には、現像時に画像状に造像剤もしくは現像促進剤またはそれらの前駆体を放出するカブラーを使用することができる。このような化合物の具体例は、英国特許第2,097,140号、同第2,131,188号に記載されている。その他、特開昭60-185950号などに記載のDIRレドックス化合物放出カブラー、欧州特許第173,302A号に記載の離脱後復色する色素を放出するカブラーなどを使用することができる。

本発明に使用するカブラーは、種々の公知分散方法により感光材料中に導入できる。水中油滴分散法に用いられる高沸点有機溶媒の例は米国特許第2,322,027号などに記載されている。また、ラテックス分散法の工程、効果、含浸用のラテックスの具体例は、米国特許第4,199,363号、西独特許出願(OLS)第2,541,274号および同第2,541,230号などに記載されている。

本発明に用いられる感光材料は、色カブリ防止剤もしくは混色防止剤として、ハイドロキノン誘導体、アミノフェノール誘導体、アミン類、没食子酸誘導体、カテコール誘導体、アスコルビン酸誘導体、無色カブラー、スルホンアミドフェノール誘導体などを含有してもよい。

本発明に用いられる感光材料には、公知の退色防止剤を用いることができる。公知の退色防止剤としてはハイドロキノン類、6-ヒドロキシクロマン類、5-ヒドロキシクマラン類、スピロクロマン類、p-アルコキシフェノール類、ビスフェノール類を中心としたヒンダードフェノール類、没食子酸誘導体、メチレンジオキシベンゼン類、アミノフェノール類、ヒンダートアミン類およびこれら各化合物のフェノール性水酸基をシリル化、アルキル化したエーテルもしくはエステル誘導体が代表例として挙げられる。

本発明に用いられる感光材料において、親水性コロイド層中に紫外線吸収剤を添加することができる。

紫外線吸収剤の典型例はRD24239(1984年6月)などに記載されている。

本発明に用いられる感光材料は塗布助剤、帯電防止、スベリ性改良、乳化分散、接着防止および写真特性改良(たとえば現像促進、硬調化、増感)など種々の目的で一種以上の界面活性剤を含んでもよい。

本発明に用いられる感光材料は、フィルター染料として、またはイラジエーションもしくはハレーション防止その他種々の目的のために親水性コロイド層中に水溶性染料を含有してもよい。このような染料として、オキソノール染料、ヘミオキソノール染料、スチリル染料、メロシアン染料、アントラキノン染料、アゾ染料が好ましく使用され、この他にシアニン染料、アゾメチン染料、トリアゾールメタン染料、フタロシアン染料も有用である。油性染料を水中油滴分散法により乳化して親水性コロイド層に添加することもできる。

本発明に用いられる感光材料において、親水性有機コロイド層に写真用カブラーなど親油性の化



化合物を導入する方法としては、水中油滴分散法、ラテックス分散法、固体分散法、アルカリ分散法など種々の方法を用いることができ、好ましい方法は導入される化合物の化学構造と物理化学的性質に応じて適宜選択することができる。

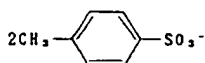
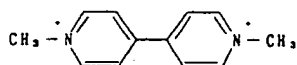
(实施例)

以下に本発明の実施例を示すが本発明はこれらに限定されるものではない。実施例中の本発明の化合物は本文中の具体例の番号で表わした。

尚、実施例にて使用した比較化合物の構造は、以下の通りである。

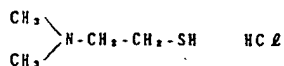
漂白促進劑

(A)



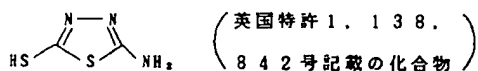
(米国特許 3, 748, 136 号記載の化合物)

( E )

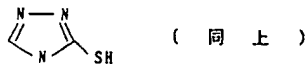


(米国特許 3 8 9 3 8 5 8 号記載の化合物)

( F )



( G )



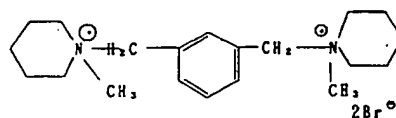
### 实施例 - 1

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層よりなる多層カラー感光材料Aを作製した。

## (感光層の組成)

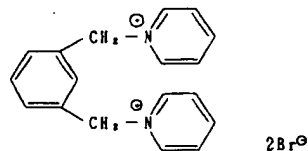
塗布量はハロゲン化銀およびコロイド銀については銀の  $g/ml$  単位で表した量を、またカプラー、添加剤およびゼラチンについては  $g/ml$  単位で表

( B )



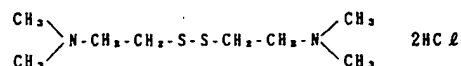
(特公昭54, -12056号記載の化合物)

( C )



(同上)

.( D )



(特開昭53-95630号記載の化合物)

した量を、また増感色素については同一層内のハロゲン化銀1モルあたりのモル数で示した。

第1層（ハレーション防止層）

黒色コロイド銀	0. 2
ゼラチン	1. 3
Ex M-9	0. 06
UV-1	0. 03
UV-2	0. 06
UV-3	0. 06
Solv-1	0. 15
Solv-2	0. 15
Solv-3	0. 05

## 第2層（中間層）

ゼラチン	1. 0
UV-1	0. 03
ExC-4	0. 02
ExF-1	0. 004
Solv-1	0. 1
Solv-2	0. 1

第3層（低感度赤感乳劑層）

沃臭化銀乳剤 (A g l 4 モル%、均一 A g l 型、  
球相当径  $0.5\mu$ 、球相当径の変動係数 20%、  
板状粒子、直径/厚み比 3.0)

塗布銀量 1.2

沃臭化銀乳剤 (A g l 3 モル%、均一 A g l 型、  
球相当径  $0.3\mu$ 、球相当径の変動係数 15%、  
球形粒子、直径/厚み比 1.0)

塗布銀量 0.6

ゼラチン 1.0

E x S - 1  $4 \times 10^{-4}$

E x S - 2  $4 \times 10^{-5}$

E x C - 1 0.05

E x C - 2 0.50

E x C - 3 0.03

E x C - 4 0.12

E x C - 5 0.01

#### 第4層 (高感度赤感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (A g l 6 モル%、コアシエル比  
1:1の内部高 A g l 型、球相当径  $0.7\mu$ 、  
球相当径の変動係数 15%、板状粒子、直径

/厚み比 5.0)

塗布銀量 0.7

1.0

ゼラチン  $3 \times 10^{-4}$

E x S - 2  $2.3 \times 10^{-5}$

E x C - 6 0.11

E x C - 7 0.05

E x C - 4 0.05

S o l v - 1 0.05

S o l v - 3 0.05

#### 第5層 (中間層)

ゼラチン 0.5

C p d - 1 0.1

S o l v - 1 0.05

#### 第6層 (低感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (A g l 4 モル%、コアシエル比  
1:1の表面高 A g l 型、球相当径  $0.5\mu$ 、  
球相当径の変動係数 15%、板状粒子、直径  
/厚み比 4.0)

塗布銀量 0.35

沃臭化銀乳剤 (A g l 3 モル%、均一 A g l 型、  
球相当径  $0.3\mu$ 、球相当径の変動係数 25%、  
球形粒子、直径/厚み比 1.0)

塗布銀量 0.20

ゼラチン 1.0

E x S - 3  $5 \times 10^{-4}$

E x S - 4  $3 \times 10^{-4}$

E x S - 5  $1 \times 10^{-4}$

E x M - 8 0.4

E x M - 9 0.07

E x M - 10 0.02

E x Y - 11 0.03

S o l v - 1 0.3

S o l v - 4 0.05

#### 第7層 (高感度緑感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (A g l 4 モル%、コアシエル比  
1:3の内部高 A g l 型、球相当径  $0.7\mu$ 、  
球相当径の変動係数 20%、板状粒子、直径  
/厚み比 5.0)

塗布銀量 0.8

ゼラチン 0.5

E x S - 3  $5 \times 10^{-4}$

E x S - 4  $3 \times 10^{-4}$

E x S - 5  $1 \times 10^{-4}$

E x M - 8 0.1

E x M - 9 0.02

E x Y - 11 0.03

E x C - 2 0.03

E x M - 14 0.01

S o l v - 1 0.2

S o l v - 4 0.01

#### 第8層 (中間層)

ゼラチン 0.5

C p d - 1 0.05

S o l v - 1 0.02

#### 第9層 (赤感層に対する重層効果のドナー層)

沃臭化銀乳剤 (A g l 2 モル%、コアシエル比  
2:1の内部高 A g l 型、球相当径  $1.0\mu$ 、  
球相当径の変動係数 15%、板状粒子、直径  
/厚み比 6.0)

塗布銀量 0.35  
 沃臭化銀乳剤 (A g I 2 モル%、コアシェル比  
 1:1 の内部高 A g I 型、球相当径  $0.4\mu$ 、  
 球相当径の変動係数 20%、板状粒子、直径  
 /厚み比 6.0)

塗布銀量 0.20

ゼラチン 0.5  
 E x S - 3  $8 \times 10^{-4}$   
 E x Y - 13 0.11  
 E x M - 12 0.03  
 E x M - 14 0.10  
 S o l v - 1 0.20

第10層 (イエローフィルター層)

黄色コロイド銀 0.05  
 ゼラチン 0.5  
 C p d - 2 0.13  
 S o l v - 1 0.13  
 C p d - 1 0.10

第11層 (低感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (A g I 4.5 モル%、均一 A g I 型、

球相当径  $0.7\mu$ 、球相当径の変動係数 15%、  
 板状粒子、直径/厚み比 7.0)

塗布銀量 0.3

沃臭化銀乳剤 (A g I 3 モル%、均一 A g I 型、  
 球相当径  $0.3\mu$ 、球相当径の変動係数 25%、  
 板状粒子、直径/厚み比 7.0)

塗布銀量 0.15

ゼラチン 0.5  
 E x S - 6  $2 \times 10^{-4}$   
 E x C - 16 0.05  
 E x C - 2 0.10  
 E x C - 3 0.02  
 E x Y - 13 0.07  
 E x Y - 15 1.0  
 S o l v - 1 0.20

第12層 (高感度青感乳剤層)

沃臭化銀乳剤 (A g I 10 モル%、内部高 A g I  
 型、球相当径  $1.0\mu$ 、球相当径の変動係数 25  
 %、多重双晶板状粒子、直径/厚み比 2.0)

塗布銀量 0.5

ゼラチン 0.5  
 E x S - 6  $1 \times 10^{-4}$   
 E x Y - 15 0.20  
 E x Y - 13 0.01  
 S o l v - 1 0.10

第13層 (第1保護層)

ゼラチン 0.8  
 U V - 4 0.1  
 U V - 5 0.15  
 S o l v - 1 0.01  
 S o l v - 2 0.01

第14層 (第2保護層)

微粒子臭化銀乳剤 (A g I 2 モル%、均一 A g  
 I 型、球相当径  $0.07\mu$ ) 0.5

ゼラチン 0.45

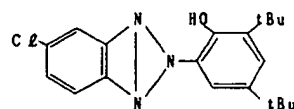
ポリメチルメタクリレート粒子

直径  $1.5\mu$  0.2

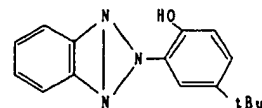
H - 1 0.4  
 C p d - 5 0.5  
 C p d - 6 0.5

各層には上記の成分の他に乳剤の安定化剤  
 C p d - 3 ( $0.04\text{g/ml}$ ) 界面活性剤 C p d - 4  
 ( $0.02\text{g/ml}$ ) を塗布助剤として添加した。

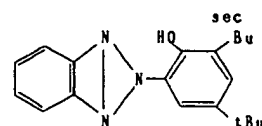
U V - 1



U V - 2

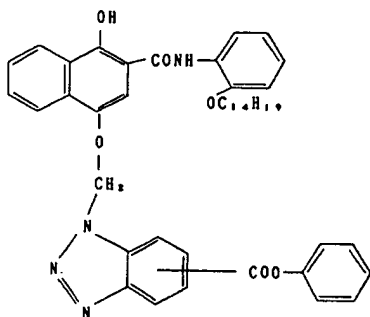


U V - 3

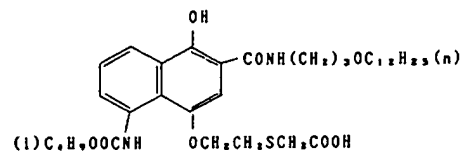




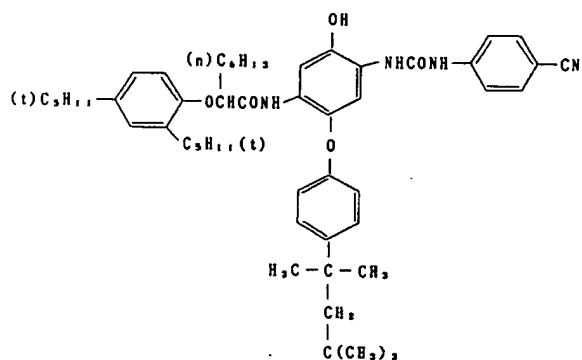
Ex C - 5



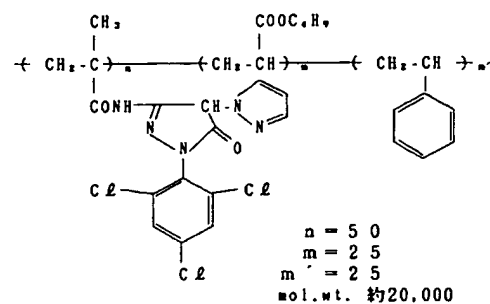
Ex C - 7



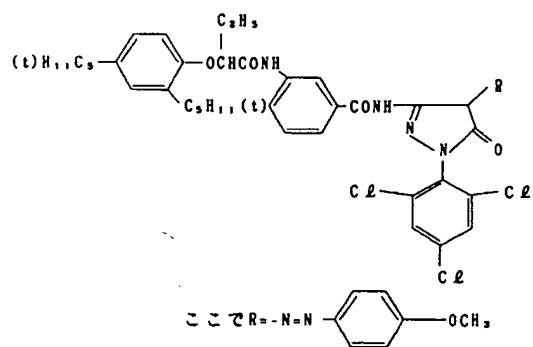
Ex C - 6



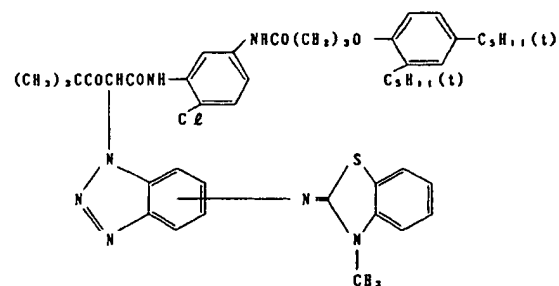
Ex C - 8



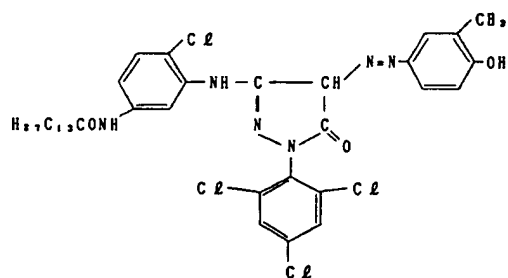
Ex C - 9



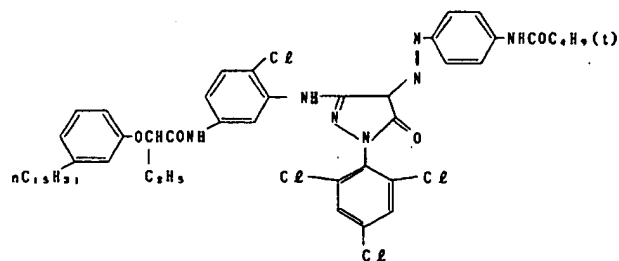
Ex C - 11



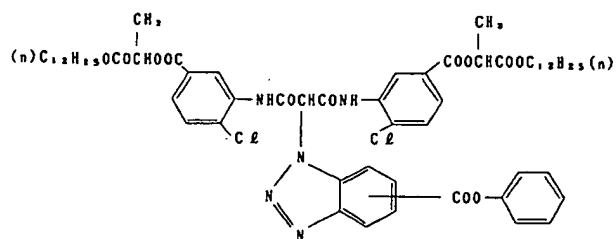
Ex C - 10



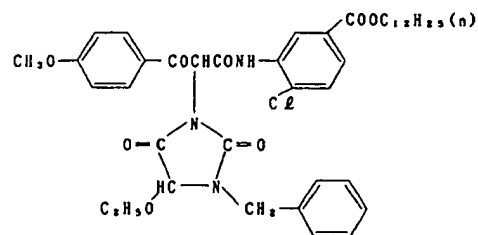
Ex M - 12



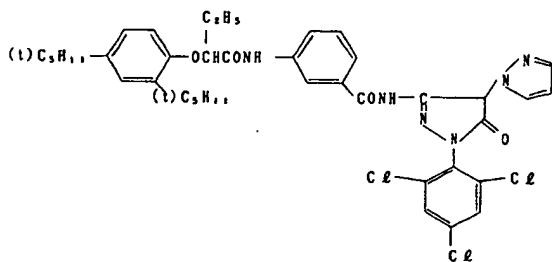
Ex Y-13



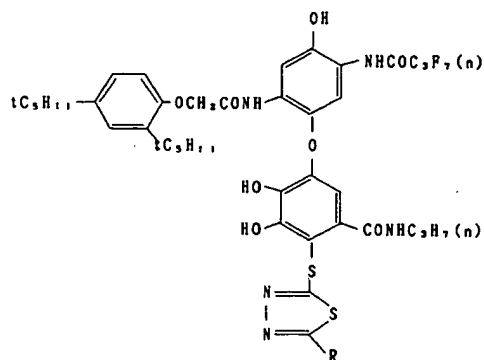
Ex Y-15



Ex Y-14

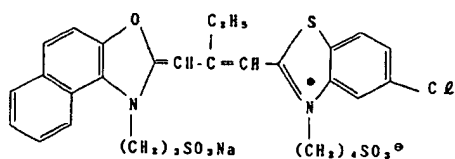


Ex C-16

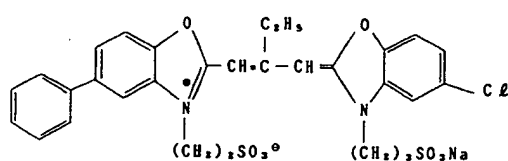


ここで R-SCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>

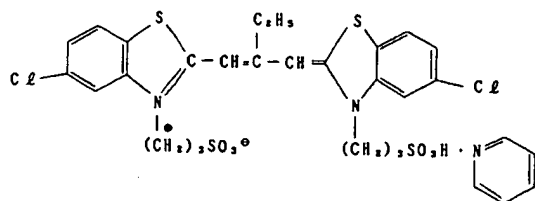
Ex S-1



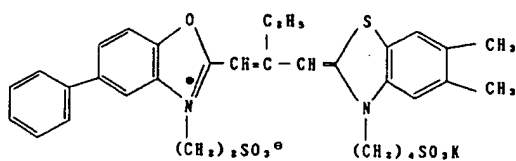
Ex S-4



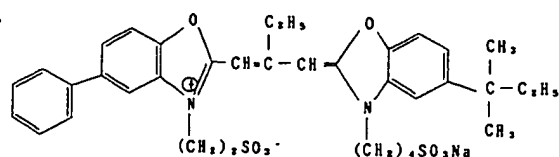
Ex S-2



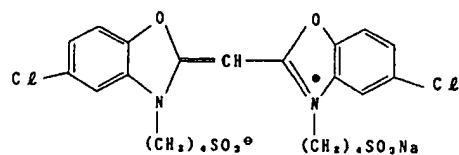
Ex S-5



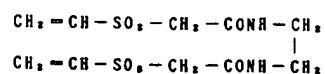
Ex S-3



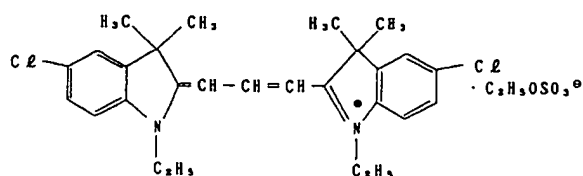
Ex S-6



H-1



E x F - 1



以上の様にして作製した試料に色温度4800° Kの光源で10 CMSの露光を与え、以下に示す処理工程及び処理液にて処理を行なった。尚、漂白液は表-1の各促進剤を加えたもの及び何も加えないものをそれぞれ用いた。

## 処理工程

工程	処理時間	温度
発色現像	2分30秒	40℃
漂 白	1分30秒	40℃
定 着	2分30秒	40℃
水 洗	1分30秒	40℃
安 定	30秒	40℃
乾 燥	1分	60℃

アンモニア水	7.0 ml
硝酸アンモニウム	10.0 g
臭化アンモニウム	100.0 g
漂白促進剤(表1)	
水を加えて	1 l
p H	6.0

## 《定着液》

エチレンジアミン四酢酸二ナ	
トリウム塩	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	4.0 g
チオ硫酸アンモニウム水溶液	
(70% w/v)	175.0 ml
重亜硫酸ナトリウム	4.6 g
水を加えて	1.0 l
p H	6.6

## 《安定液》

ホルマリン(37% w/v)	2.0 ml
ポリオキシエチレン- $\rho$ -モノ	
ノニルフェニルエーテル	
(平均重合度10)	0.3 g

## 《発色現像液》

ジエレントリアミン五酢酸	1.0 g
1-ヒドロキシエチリデン-	
1.1-ジホスホン酸	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	4.0 g
炭酸カリウム	30.0 g
臭化カリウム	1.4 g
沃化カリウム	1.3 mg
硫酸ヒドロキシアミン	2.4 g
4-(N-エチル-N- $\beta$ -	
ヒドロキシエチルアミノ)	
-2-メチルアニリン硫酸	
塩	5.0 g
水を加えて	1 l
p H	10.20

## 《漂白液》

エチレンジアミン四酢酸第二	
鉄アンモニウム2水塩	120 g
エチレンジアミン四酢酸二ナ	
トリウム塩	10.0 g
水を加えて	1.0 l

尚、漂白液には表-1に記載した化合物を添加し、それぞれの漂白促進能を残留銀量の値で比較した。残留銀量は蛍光X線分析により求めた。

結果を表-1に示した。

表-1

\* 添加量  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 

処理No	漂白促進剤*	残留銀量 ( $\mu\text{g}/\text{cd}$ )	残留銀量の低下 (無添加との差: $\mu\text{g}/\text{cd}$ )	
1	—	21.5	—	比較例
2	(A)	20.2	1.3	"
3	(B)	20.5	1.0	"
4	(C)	21.0	0.5	"
5	(1)	4.2	17.3	本発明
6	(2)	4.5	17.0	"
7	(8)	4.1	17.4	"
8	(12)	5.8	15.7	"
9	(15)	6.1	15.4	"
10	(18)	6.5	15.0	"
11	(20)	4.7	16.8	"

表-1 からわかるように本発明の化合物を漂白促進剤として用いると、迅速な脱銀処理が可能となる。

## 実施例-2

実施例-1の漂白液を以下の処方に変えた他は全く同様のテストを行なったところ、同様な結果が得られた。

## 《漂白液》

1. 3-ジアミノプロパン四	
酢酸第2鉄アンモニウム塩	30 g
エチレンジアミン四酢酸第二	
鉄アンモニウム二水塩	90 g
エチレンジアミン四酢酸二ナ	
トリウム塩	10.0 g
アンモニア水 (27%)	7.0 ml
硝酸アンモニウム	10.0 g
臭化アンモニウム	100.0 g
漂白促進剤 (表1の各化合物及び無添加)	
水を加えて	1 l
pH	5.5

## 実施例-3

実施例-1で作製した感光材料Aを実施例-1と同様の露光を与え、下記に示す処理工程及び処

理液にて処理を行なった。尚、漂白定着液は表-2の各化合物を添加したもの及び何も添加しないものをそれぞれ用いた。

## 処理工程

工程	処理時間	温度
発色現像	2分30秒	40℃
漂白定着	2分	40℃
水洗	1分30秒	40℃
乾燥	1分	60℃

## 《発色現像液》

実施例-1と同じ

## 《漂白定着液》

エチレンジアミン四酢酸第二	
鉄アンモニウム二水塩	60.0 g
エチレンジアミン四酢酸二ナ	
トリウム塩	9.0 g
亜硫酸ナトリウム	12.0 g
チオ硫酸アンモニウム水溶液	
(70% w/v)	240 ml
漂白促進剤 (表-2)	



水を加えて 1.0 ℓ

pH 6.5

《水洗水》

ポリオキシエチレン-*p*-モ

ノニルフェニルエーテル

(平均重合度10) 0.3 g

蒸留水を加えて 1 ℓ

処理後、各試料の残留銀量を蛍光X線分析法にて測定した。

結果を表-2に示した。

表-2

\* 添加量  $5 \times 10^{-2}$  1/ℓ

処理No	漂白促進剤*	残留銀量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	残留銀量の低下 (無添加との差: $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	
12	—	22.4	—	比較例
13	(A)	20.9	1.5	"
14	(B)	21.2	1.2	"
15	(C)	21.4	1.0	"
16	(1)	3.1	19.4	本発明
17	(4)	3.1	19.3	"
18	(8)	3.0	19.4	"
19	(12)	4.2	18.2	"
20	(15)	4.8	17.6	"
21	(18)	4.5	17.9	"
22	(20)	3.4	19.0	"

表-2 からわかるように本発明の化合物を用いると漂白定着工程における脱銀を著しく促進できる。

また、実施例-1の表-1との比較からわかるように、本発明の化合物による促進効果（促進剤無添加に対する残留銀量の低下）は漂白定着液に用いた場合の方が漂白液で使用した場合よりも大きい。

#### 実施例-4

実施例-3において、漂白定着液を以下の処方に変えた他は全く同様のテストを行なったところ、同様な結果が得られた。

#### 《漂白定着液》

ジエチレントリアミン五酢酸

第二鉄アンモニウム塩 60.0 g

ジエチレントリアミン五酢酸 5.0 g

亜硫酸ナトリウム 12.0 g

チオ硫酸アンモニウム水溶液

(70% w/v) 240 ml

漂白促進剤（表-2の各化合物及び無添加）

表-3

処理No	漂 白 促 進 剤			残留銀量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )
	種類	添加量(mol/l)	溶解性*	
12	—	—	—	22.4
23	(4)	$5 \times 10^{-6}$	○	21.8
24	"	$1.5 \times 10^{-5}$	○	15.6
25	"	$5 \times 10^{-5}$	○	14.0
26	"	$1.5 \times 10^{-4}$	△	13.0
27	"	$5 \times 10^{-4}$	×	10.6
28	"	$1.5 \times 10^{-3}$	○	5.2
29	"	$5 \times 10^{-3}$	○	3.0
30	"	$1.5 \times 10^{-2}$	○	5.5
31	"	$5 \times 10^{-2}$	△	14.0
32	"	$1.5 \times 10^{-1}$	×	20.0

\* ○：漂白定着液（40℃）に溶解

△：不溶分少々あり

×：多量あり

表-3 からわかるように本発明の化合物は、 $5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$  の添加量で最も残留銀量が少なくなり、これより多くても少

水を加えて

1 l

pH

7.5

アンモニア水（27%）を用いてpH調整

#### 実施例-5

実施例-3において漂白定着液に使用した漂白促進剤の種類及び添加量を変えた以外は全く同様のテストを行なった。それぞれに、使用した漂白促進剤の種類、添加量及び残留銀量は表-3に示した。

なくても効果は小さくなる。

#### 実施例-6

下塗りを実施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重層塗布して多層カラー感光材料Bを作製した。

#### （感光層組成）

各成分に対応する数字は、g/ml単位で表わした塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし増感色素については、同一層のハロゲン化銀1モルに対する塗布量をモル単位で示す。

#### （試料B）

#### 第1層；ハレーション防止層

黒色コロイド銀 銀 0.18

ゼラチン 0.40

#### 第2層；中間層

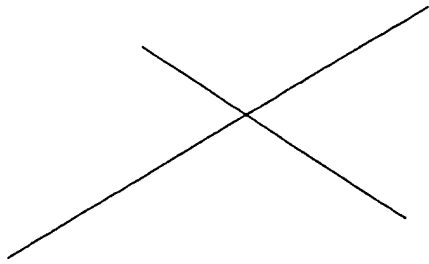
2,5-ジ-*n*-ペンタデシ

ルハイドロキノン 0.18

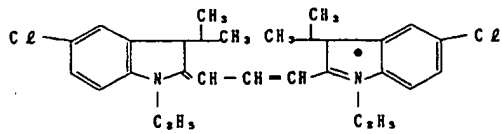
EX-1 0.07

EX-3 0.02

EX-12	0.002	平板状ヨウ臭化銀乳剤 (ヨウ化銀10モル%、平均粒径 $0.7\mu$ 、平均アスペクト比 5.5、平均厚み $0.2\mu$ )	銀 1.0
U-1	0.06		
U-2	0.08		
U-3	0.10	増感色素 I	$5.1 \times 10^{-3}$
HBS-1	0.10	増感色素 II	$1.4 \times 10^{-3}$
HBS-2	0.02	増感色素 III	$2.3 \times 10^{-4}$
ゼラチン	1.04	増感色素 IV	$3.0 \times 10^{-3}$
第3層 (第1赤感乳剤層)			
単分散ヨウ臭化銀乳剤 (ヨウ化銀6モル%、平均粒径 $0.6\mu$ 、粒径に関する変動係数0.15)			
	銀 0.55	EX-2	0.400
増感色素 I	$6.9 \times 10^{-3}$	EX-3	0.050
増感色素 II	$1.8 \times 10^{-3}$	EX-10	0.015
増感色素 III	$3.1 \times 10^{-4}$	ゼラチン	1.30
増感色素 IV	$4.0 \times 10^{-3}$	第5層 (第3赤感乳剤層)	
EX-2	0.350	ヨウ臭化銀乳剤 (ヨウ化銀16モル%、平均粒径 $1.1\mu$ )	
HBS-1	0.005		銀 1.60
EX-10	0.020	増感色素 IX	$5.4 \times 10^{-3}$
ゼラチン	1.20	増感色素 II	$1.4 \times 10^{-3}$
第4層 (第2赤感乳剤層)			
		増感色素 III	$2.4 \times 10^{-4}$
HBS-1	0.22	増感色素 IV	$3.1 \times 10^{-3}$
HBS-2	0.10	EX-3	0.240
ゼラチン	1.63	EX-4	0.120
第6層 (中間層)			
EX-5	0.040	HBS-4	0.010
HBS-1	0.020	ゼラチン	0.75
EX-12	0.004	第8層 (第2緑感乳剤層)	
ゼラチン	0.80	単分散ヨウ臭化銀乳剤 (ヨウ化銀9モル%、平均粒径 $0.7\mu$ 、粒径に関する変動係数0.18)	
第7層 (第1緑感乳剤層)			
平板状ヨウ臭化銀乳剤 (ヨウ化銀6モル%、平均粒径 $0.6\mu$ 、平均アスペクト比 6.0、平均厚み0.15)			
	銀 0.40	増感色素 V	$2.1 \times 10^{-3}$
増感色素 V	$3.0 \times 10^{-3}$	増感色素 VI	$7.0 \times 10^{-3}$
増感色素 VI	$1.0 \times 10^{-4}$	増感色素 VII	$2.6 \times 10^{-4}$
増感色素 VII	$3.8 \times 10^{-4}$	EX-6	0.180
EX-6	0.260	EX-8	0.010
EX-1	0.021	EX-1	0.008
EX-7	0.030	EX-7	0.012
EX-8	0.025	HBS-1	0.160
HBS-1	0.100	HBS-4	0.008
		ゼラチン	1.10
第9層 (第3緑感乳剤層)			
ヨウ臭化銀乳剤 (ヨウ化銀12モル%、平均粒径 $1.0\mu$ )			
			銀 1.2
		増感色素 V	$3.5 \times 10^{-3}$

増感色素VI	$8.0 \times 10^{-3}$	HBS-1	0.28
増感色素VII	$3.0 \times 10^{-4}$	ゼラチン	1.28
EX-6	0.065	第12層(第2増感乳剤層)	
EX-11	0.030	単分散ヨウ化銀乳剤(ヨウ化銀10モル%、 平均粒径 $0.8\mu$ 、粒径に関する変動係数0.16)	
EX-1	0.025		銀 0.45
HBS-1	0.25	増感色素VII	$2.1 \times 10^{-4}$
HBS-2	0.10	EX-9	0.20
ゼラチン	1.74	EX-10	0.015
第10層(イエローフィルター層)		HBS-1	0.03
黄色コロイド銀	銀 0.05	ゼラチン	0.46
EX-5	0.08	第13層(第3増感乳剤層)	
HBS-3	0.03	ヨウ化銀乳剤(ヨウ化銀14モル%、平均粒 径 $1.3\mu$ )	
ゼラチン	0.95		銀 0.77
第11層(第1増感乳剤層)		増感色素VII	$2.2 \times 10^{-4}$
平板状ヨウ化銀乳剤(ヨウ化銀6モル%、平 均粒径 $0.6\mu$ 、平均アスペクト比 5.7、平均 厚み0.15)	銀 0.24	EX-9	0.20
増感色素VII	$3.5 \times 10^{-4}$	HBS-1	0.07
EX-9	0.85	ゼラチン	0.69
EX-8	0.12	第14層(第1保護層)	
		ヨウ化銀乳剤(ヨウ化銀1モル%、平均粒径 $0.07\mu$ )	
	銀 0.5	EX-3; 実施例1のEXC-4に同じ	
U-4	0.11	EX-4; 実施例1のEXC-7に同じ	
U-5	0.17	EX-5; 実施例1のCPD-1に同じ	
HBS-1	0.90	EX-6; 実施例1のEXC-8に同じ	
ゼラチン	1.00	但し平均分子量は30,000	
第15層(第2保護層)		EX-7; 実施例1のEXM-12に同じ	
ポリメチルアクリレート粒子		EX-8; 実施例1のEXY-13に同じ	
(直径約 $1.5\mu m$ )	0.54	EX-9; 実施例1のEXY-15に同じ	
S-1	0.15	EX-10; 実施例1のEXC-16と同じ。	
S-2	0.05	但し $R = \begin{array}{c} \text{SCHCOOCH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
ゼラチン	0.72	EX-11; 実施例1のEXC-9に同じ	
各層には上記の成分の他に、ゼラチン硬化剤H -1や界面活性剤を添加した。		但し $R = H$	
U-1; 実施例1のUV-1に同じ			
U-2; 実施例1のUV-2に同じ			
U-3; 実施例1のUV-3に同じ			
U-4; 実施例1のUV-4に同じ			
U-5; 実施例1のUV-5に同じ			
EX-1; 実施例1のEXC-9に同じ			
EX-2; 実施例1のEXC-2に同じ			

EX-12



S-1: 実施例1のCpd-5に同じ

S-2: 実施例1のCpd-6に同じ

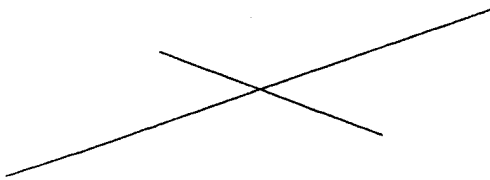
HBS-1: トリクレシルフォスフェート

HBS-2: ジブチルフタレート

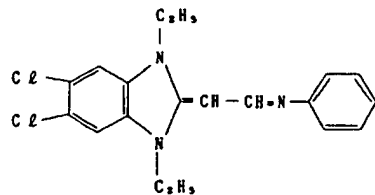
HBS-3: ビス(2-エチルエキシル)フタレート

HBS-4: 実施例1のSolv-4に同じ

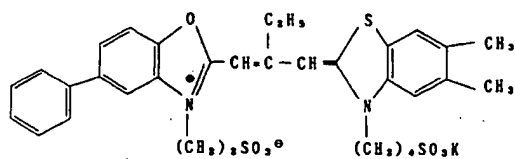
H-1: 実施例1のH-1に同じ



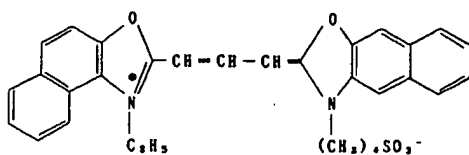
IV



V

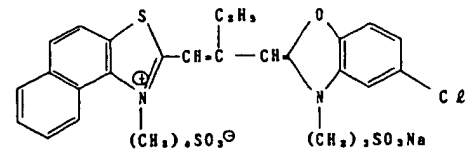


VI

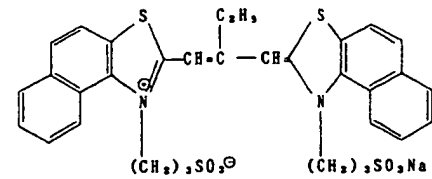


増感色素

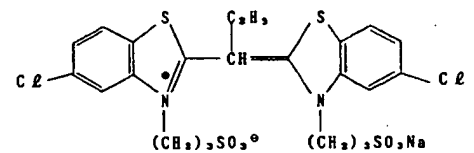
I



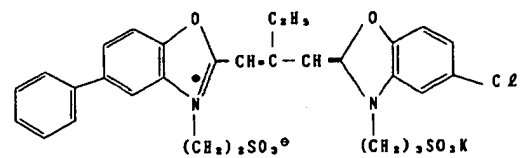
II



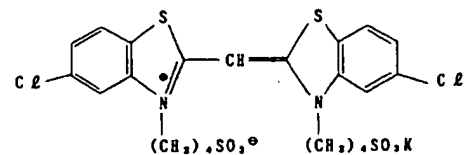
III



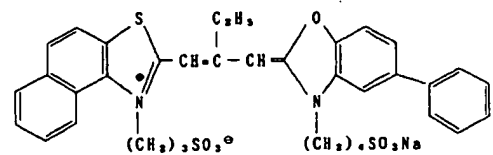
VI



VII



IX



以上の様にして作製した試料に色温度4800° Kの光源を用いて2.5CMSの露光を与え、以下に示す処理工程及び処理液にて処理を行なった。尚、漂白液及び漂白定着液は表-2の各促進剤をそれぞれ $5 \times 10^{-3}$ mol / ℓ添加した。実施例-3と同様の脱銀テストを行なったところ同様な結果が得られた。

## 処理工程

工程	処理時間	温度
発色現像	2分30秒	40℃
漂 白	30秒	38℃
漂白定着	1分	38℃
水 洗	1分	38℃
安 定	30秒	38℃
乾 燥	1分	60℃

## 《発色現像液》

実施例-1と同じ

## 《漂白液》

エチレンジアミン四酢酸第二

鉄アンモニウム二水塩 120.0 g

アンドハース社製アンバーライトIR-120B)と、OH型アニオン交換樹脂(同アンバーライトIR-400)を充填した湿床式カラムに通水してカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3mg / ℓ以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール酸ナトリウム20mg / ℓと硫酸ナトリウム0.15g / ℓを添加した。

この液のpHは6.5-7.5の範囲にあった。

## 《安定液》

ボルマリン(37%) 2.0 ml

ポリオキシエチレン-p-モ

ノニルフェニルエーテル

(平均重合度10) 0.3 g

エチレンジアミン四酢酸第二

トリウム塩 0.05 g

水を加えて 1.0 ℓ

pH 5.0-8.0

## 実施例-7

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記のような組成の各層よりなる多層カ

エチレンジアミン四酢酸第二

トリウム塩 10.0 g

臭化アンモニウム 100.0 g

硝酸アンモニウム 10.0 g

アンモニア水(27%) 15.0 ml

水を加えて 1.0 ℓ

pH 6.3

## 《漂白定着液》

エチレンジアミン四酢酸第二

鉄アンモニウム二水塩 50.0 g

エチレンジアミン四酢酸第二

トリウム塩 5.0 g

亜硫酸ナトリウム 12.0 g

チオ硫酸アンモニウム水溶液

(70% w / v) 240.0 ml

アンモニア水(27%) 6.0 ml

水を加えて 1.0 ℓ

pH 7.2

## 《水洗水》

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローム

ラー感光材料Cを作製した。

## 第1層:ハレーション防止層

黒色コロイド銀 0.25 g / ml

紫外線吸収剤 U-1 0.1 g / ml

紫外線吸収剤 U-2 0.1 g / ml

高沸点有機溶媒 Oil-1

ゼラチン 1.9 g / ml

## 第2層:中間層-1

CpdD 10 mg / ml

高沸点有機溶媒 Oil-3 40 mg / ml

ゼラチン 0.4 g / ml

## 第3層:中間層-2

表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤

(平均粒径0.06μ、AgI含量1モル%)

銀量 0.05 g / ml

ゼラチン 0.4 g / ml

## 第4層:第1赤感光乳剤層

増感色素S-1およびS-2で分光増感された

沃臭化銀乳剤(平均粒径0.2μでAgI含量

5モル%の単分散立方体と平均粒径0.1μで

AgI 含量 5 モル%の単分散立方体の 1 対 1 の混合物)	銀量	0.4 g/ml
カブラー C-1		0.2 g/ml
C-2		0.05 g/ml
高沸点有機溶媒 O11-1		0.1 cc/ml
ゼラチン		0.8 g/ml

## 第5層：第2赤感乳剤層

増感色素 S-1 および S-2 で分光増感された  
沃臭化銀乳剤 (平均粒径  $0.3\mu$  の AgI 含量  
4 モル%の単分散立方体乳剤)

	銀量	0.4 g/ml
カブラー C-1		0.2 g/ml
C-3		0.2 g/ml
C-2		0.05 g/ml
高沸点有機溶媒 O11-1		0.1 cc/ml
ゼラチン		0.8 g/ml

## 第6層：第3赤感乳剤層

増感色素 S-1 および S-2 で分光増感された  
沃臭化銀乳剤 (平均粒径  $0.4\mu$  の AgI 含量  
2 モル%の単分散立方体)

ゼラチン	0.5 g/ml
------	----------

## 第10層：第2緑感乳剤層

増感色素 S-3 および S-4 を含有する沃臭化  
銀乳剤 (平均粒径  $0.4\mu$  の AgI 含量 5 モル  
%の単分散立方体)

	銀量	0.4 g/ml
カブラー C-4		0.3 g/ml
化合物 Cp d B		0.03 g/ml
ゼラチン		0.6 g/ml

## 第11層：第3緑感乳剤層

増感色素 S-3 および S-4 を含有する沃臭化  
銀乳剤 (平均粒径  $0.5\mu$ 、アスペクト比 5 の  
AgI 含量 2 モル%の平板状乳剤)

	銀量	0.5 g/ml
カブラー C-4		0.8 g/ml
化合物 Cp d B		0.08 g/ml
ゼラチン		1.0 g/ml

## 第12層：中間層-5

染料 D-2	0.05 g/ml
ゼラチン	0.6 g/ml

銀量	0.4 g/ml
カブラー C-3	0.7 g/ml
ゼラチン	1.1 g/ml

## 第7層：中間層-3

染料 D-1	0.02 g/ml
ゼラチン	0.6 g/ml

## 第8層：中間層-4

表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤  
(平均粒径  $0.06\mu$ 、AgI 含量 1 モル%)

	銀量	0.05 g/ml
化合物 Cp d A		0.2 g/ml
ゼラチン		1.0 g/ml

## 第9層：第1緑感乳剤層

増感色素 S-3 および S-4 で分光増感された  
沃臭化銀乳剤 (平均粒径  $0.2\mu$ 、AgI 含量  
5 モル%の単分散立方体と平均粒径  $0.1\mu$ 、  
AgI 含量 5 モル%の単分散立方体の 1 : 1

の混合物)	銀量	0.5 g/ml
カブラー C-4		0.3 g/ml
化合物 Cp d B		0.03 g/ml

## 第13層：黄色フィルター層

黄色コロイド銀	0.1 g/ml
化合物 Cp d A	0.01 g/ml
ゼラチン	1.1 g/ml

## 第14層：第1青感乳剤層

増感色素 S-5 および S-6 を含有する沃臭化  
銀乳剤 (平均粒径  $0.2\mu$ 、AgI 含量 3 モル  
%の単分散立方体乳剤と平均粒径  $0.1\mu$ 、AgI  
含量 3 モル%の単分散立方体乳剤との 1  
: 1 混合物)

	銀量	0.6 g/ml
カブラー C-5		0.6 g/ml
ゼラチン		0.8 g/ml

## 第15層：第2青感乳剤層

増感色素 S-7 および S-8 を含有する沃臭化  
銀乳剤 (平均粒径  $0.5\mu$ 、アスペクト比 7、  
AgI 含量 2 モル%の平板状乳剤)

	銀量	0.4 g/ml
カブラー C-5		0.3 g/ml
C-6		0.3 g/ml
ゼラチン		0.9 g/ml

## 第16層：第3増感乳剤層

増感色素 S-7 および S-8 を含有する沃臭化銀乳剤（平均粒径  $1.0\mu$ 、アスペクト比 7 の AgI 含量 2 モル%の平板状乳剤）

	銀量	0.4 g/ml
カブラー C-6		0.7 g/ml
ゼラチン		1.2 g/ml

## 第17層：第1保護層

紫外線吸収剤 U-1		0.04 g/ml
" U-3		0.03 g/ml
" U-4		0.03 g/ml
" U-5		0.05 g/ml
" U-6		0.05 g/ml
化合物 Cpd C		0.8 g/ml
染料 D-3		0.05 g/ml
ゼラチン		0.7 g/ml

## 第18層：第2保護層

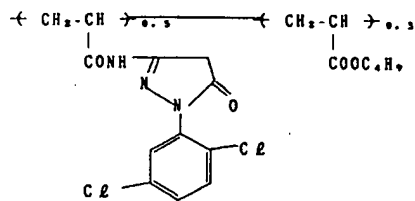
表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤  
（平均粒径  $0.06\mu$ 、AgI 含量 1 モル%）

銀量	0.1 g/ml
----	----------

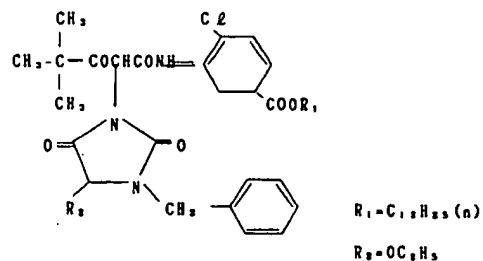
C-3：上記 C-1 と同じ。

但し、 $R = C_2H_5$ ,  $R_1 = H$ ,  $R_2 = CN$

C-4



C-5



ポリメチルメタクリレート粒子

（平均粒径  $1.5\mu$ ） 0.1 g/ml

メチルメタクリレートとアクリル

ル酸の 4:6 の共重合体（平均粒径  $1.5\mu$ ） 0.1 g/ml

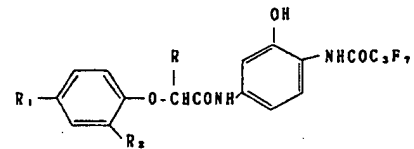
シリコンオイル 0.03 g/ml

フッ素含有界面活性剤 W-1 3 g/ml

ゼラチン 0.8 g/ml

各層には、上記組成物の他にゼラチン硬化剤 H-1 および界面活性剤を添加した。

C-1

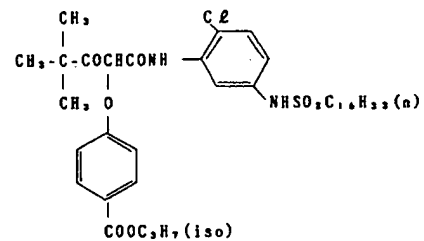


$R = C_2H_5$ ,  $R_1 = R_2 = -C_3H_7$  (t)

C-2：上記 C-1 と同じ。

但し  $R = C_2H_5$

C-6

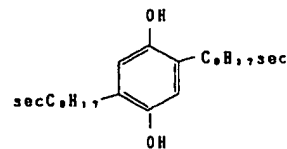


Oil-1 フタル酸ジブチル

Oil-2 リン酸トリクレジル

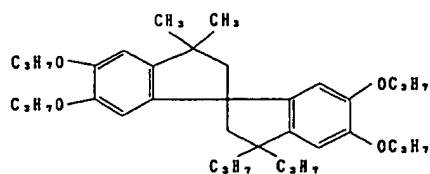
Oil-3  $C_2H_5$   $\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$   $NCOC_{12}H_{25}$   
 $C_2H_5$

Cpd A





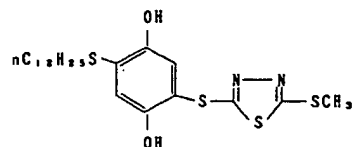
C p d B



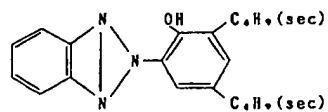
C p d C

実施例 1 の C p d - 6 に同じ。

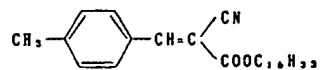
C p d D



U - 1



U - 2



U - 3 ; 実施例 1 の U V - 1 に同じ。

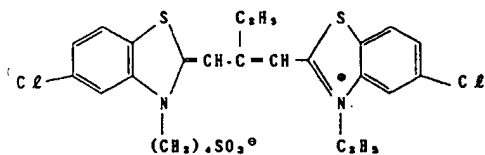
U - 4 ; 実施例 1 の U V - 2 に同じ。

U - 5 ; 実施例 1 の U V - 5 と同じ。

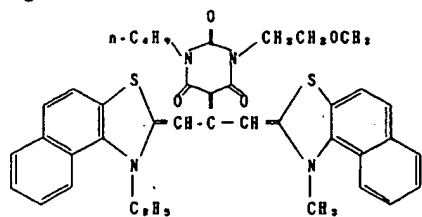
但し R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>。

U - 6 ; 実施例 1 の U V - 5 に同じ。

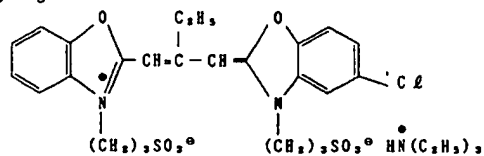
S - 1



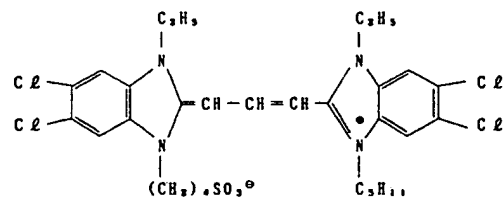
S - 2



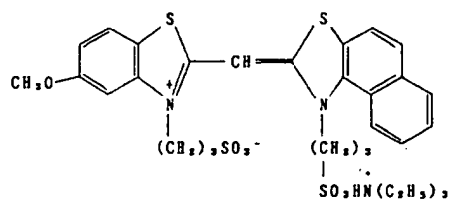
S - 3



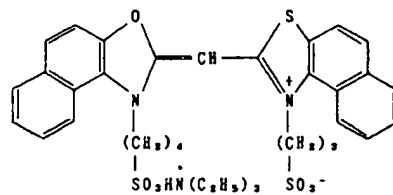
S - 4



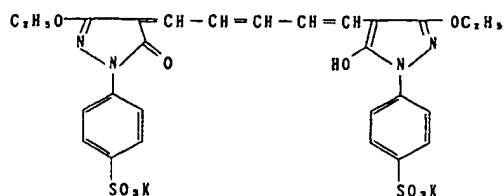
S - 5



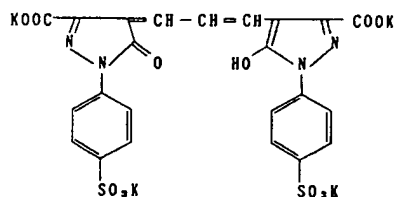
S - 6



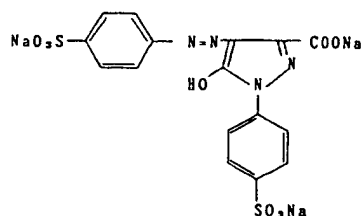
D-1



D-2



D-3



第二水洗(1)	1分	38℃
第二水洗(2)	1分	38℃
安定	1分	25℃
乾燥	2分	50℃

各処理液の組成は、以下の通りであった。

## 《第一現像液》

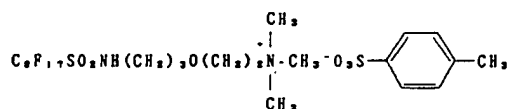
ニトリロー-N, N, N-トリ  
メチレンホスホン酸・五ナ

トリウム塩	2.0g
亜硫酸ナトリウム	3.0g
ハイドロキノン・モノスルホ ン酸カリウム	2.0g
炭酸カリウム	3.3g
1-フェニル-4-メチル- 4-ヒドロキシメチル-3 -ピラゾリドン	2.0g
臭化カリウム	2.5g
チオシアン酸カリウム	1.2g
ヨウ化カリウム	2.0g
水を加えて	1.0ℓ

H-1:

実施例1のH-1に同じ。

W-1



以上のようにして作製したハロゲン化銀カラー  
写真感光材料Cを、色温度4800°Kの光源で  
10CMSの露光をした後、以下の工程に従い処理  
した。尚、漂白定着液には表-4に記載の漂白促  
進剤を使用し、それぞれの脱銀促進性を比較した。

## 処理工程

工程	時間	温度
第一現像	6分	38℃
第一水洗	45秒	38℃
反転	45分	38℃
免色現像	6分	38℃
漂白定着	4分	38℃

pH 9.60

pHは、塩酸又は水酸化カリウムで調整した。

## 《第一水洗液》

エチレンジアミンテトラメチ

レンホスホン酸	2.0g
リン酸二ナトリウム	5.0g
水を加えて	1.0ℓ
pH	7.00

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

## 《反転液》

ニトリロー-N, N, N-トリ  
メチレンホスホン酸・五ナ

トリウム塩	3.0g
塩化第一スズ・二水塩	1.0g
p-アミノフェノール	0.1g
水酸化ナトリウム	8g
氷酢酸	15ml
水を加えて	1.0ℓ
pH	6.00

pHは、塩酸又は水酸化ナトリウムで調整した。

## 《発色現像液》

ニトリローN, N, N-トリ	
メチレンホスホン酸・五ナ	
トリウム塩	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g
リン酸三ナトリウム・十二水	
塩	36 g
臭化カリウム	1.0 g
ヨウ化カリウム	90 mg
水酸化ナトリウム	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g
N-エチル-N-(β-メタ	
ンスルホンアミドエチル)	
-3-メチル-4-アミノ	
アニリン硫酸塩	11 g
3,6-ジチアオクタン-1,	
8-ジオール	1.0 g
水を加えて	1.0 ℓ
pH	11.80
pHは、塩酸又は水酸化カリウムで調整した。	

／ℓを添加した。この液のpHは6.5～7.5の範囲にある。

## 《安定液》

ホルマリン(37% w/v)	5.0 ml
ポリオキシエチレン-p-モノ	
ノニルフェニルエーテル	
(平均重合度10)	0.5 ml
水を加えて	1.0 ℓ
pH	調整せず

表-4 \*添加量  $5 \times 10^{-2}$  mol/ℓ

処理No	漂白促進剤*	残留銀量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	
33	—	52.0	比較例
34	(A)	50.3	"
35	(B)	51.8	"
36	(C)	50.9	"
37	(2)	7.3	本発明
38	(5)	7.0	"
39	(9)	6.9	"
40	(11)	7.4	"

## 《漂白定着液》

エチレンジアミン四酢酸第二	
鉄・アンモニウム・二水塩	80 g
エチレンジアミン四酢酸・二	
ナトリウム・二水塩	5.0 g
チオ硫酸アンモニウム	
(70% w/v)	240 ml
亜硫酸ナトリウム	12.0 g
漂白促進剤(表-4)	
水を加えて	1.0 ℓ
pH	6.60
pHは、塩酸又はアンモニア水で調整した。	

## 《第二水洗液》

水道水をH型強酸性カチオン交換樹脂(ローム  
アンドハース社製アンバーライトIR-120B)  
と、OH型アニオン交換樹脂(同アンバーライト  
IR-400)を充填した混床式カラムに通水し  
てカルシウム及びマグネシウムイオン濃度を3 mg  
／ℓ以下に処理し、続いて二塩化イソシアヌール  
酸ナトリウム20 mg／ℓと硫酸ナトリウム0.15 g

各処理を行なった試料の残留銀量を蛍光X線法  
で測定した。結果は表-4の通りで、反転カラー  
フィルムの漂白定着処理においても本発明の化合  
物は大きな漂白促進能を示した。

## 実施例-8

以下の処理工程及び処理液を用いた他は実施例  
-7と全く同様のテストを行なった。

処理工程	時間	温度
第一現像	6分	38℃
第一水洗	45秒	"
反転	45秒	"
発色現像	6分	"
漂白促進	45秒	"
漂白	1分	"
第二水洗	45秒	"
定着	3分	"
第三水洗	2分	"
安定	1分	"
乾燥	2分	50℃

## 《第一現像液》

(第一水洗液)

(反転液)

(発色現像)

(定着液)

(安定液)

以上、実施例-7と同

(第二水洗液)及び(第三水洗液)は実施例-7

の(第二水洗液)と同

(漂白促進液)

エチレンジアミン四酢酸二ナ

トリウム塩 3.0g

漂白促進剤(表-5記載の各化合物)

水を加えて 1.0ℓ

pH 4.5

(漂白液)

過硫酸カリウム 33g

塩化ナトリウム 18g

リン酸一ナトリウム 7.0g

リン酸(85%) 14.7g

水を加えて 1.0ℓ

ランニング処理に先だち(調液直後)、実施例-1と同様の方法で脱銀性を評価した。

表-6 処理工程

工程	処理時間	処理温度	タンク容量	補充量*
発色現像	2.30秒	40℃	8ℓ	45ml
漂白定着①	1分20秒	40℃	4ℓ	2段向流方式 25ml
漂白定着②	40秒	40℃	2ℓ	
水洗①	40秒	40℃	2ℓ	2段向流水洗 20ml
水洗②	1分00秒	35℃	4ℓ	
安定	40秒	35℃	2ℓ	20ml

\*感光材料35m/m巾1m長さ当り

上記処理工程において、漂白定着①、②及び水洗①、②は②から①への向流方式とした。次に用いた各処理液の組成を示す。

(発色現像液)

母液(g) 補充液(g)

ジエチレントリアミン

五酢酸 1.0 1.1

pH

2.3

結果を表-5に示した。

表-5 \*添加量  $5 \times 10^{-3}$  mol/ℓ

処理No.	漂白促進剤*	残留銀量 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ )	
41	—	103.5	比較例
42	(A)	103.6	"
43	(B)	103.2	"
44	(C)	103.1	"
45	(2)	9.2	本発明
46	(5)	8.1	"

表-5からわかるように、本発明の化合物は過硫酸漂白液を用いた処理においても大きな漂白促進能を示した。

実施例-9

実施例-1で作製した感光材料Aを35m/m巾に切断し、ISO100の条件で像露光を与えた後、下記の処理工程及び処理液にて各漂白定着液についてそれぞれ別々にランニング処理を行った。

1-ヒドロキシエチル

デン-1, 1-ジオ

スホン酸 2.0 2.2

亜硫酸ナトリウム 4.0 4.4

炭酸カリウム 30.0 32.0

臭化カリウム 1.4 0.7

沃化カリウム 1.3mg —

ヒドロキシアミン硫酸

塩 2.4 2.6

4-(N-エチル-N

-B-ヒドロキシエ

チルアミノ)-2-

メチルアニリン硫酸

塩 4.5 5.0

水を加えて 1ℓ 1ℓ

pH 10.00 10.05

(漂白定着液)

母液(g) 補充液(g)

チオ硫酸アンモニウム

(70%w/v) 240ml 260ml

亜硫酸ナトリウム	18 g	20 g
エチレンジアミン四酢		
酸第二鉄アンモニウ		
ム・二水塩	90 g	100 g
エチレンジアミン四酢		
酸二ナトリウム2水		
塩	9.0 g	10.0 g
漂白促進剤(表-7)		
水を加えて	1 ℓ	1 ℓ
pH	6.5	6.0

## 《水洗水》

水道水を両イオン交換樹脂(オルガノ製アンバーライトMB-3)を充てんしたカラムに通水し、以下の水質としたのち、二塩化イソシアヌール酸ナトリウム0.02 g/ℓを添加した。

カルシウム	1 mg/ℓ 以下
マグネシウム	0.5 mg/ℓ 以下
pH	6.5 ~ 7.3

- 146 -

## 《安定液》

ホルマリン		
(3.7% w/v)	2.0 ml	3.0 ml
ポリオキシエチレン-		
p-モノノニルフ		
エニルエーテル		
(平均重合度10)	0.3	0.45
水を加えて		1 ℓ

各処理における処理量は30 ml/日とし、連続6日間処理した。1日休止後、再び実施例-1と同様の方法で脱銀性を評価した。

結果は表-7に示した。

表-7 \*添加量  $5 \times 10^{-3}$  mol/ℓ (母液、補充液とも)

処理No.	漂白促進剤*	残留銀量 ( $\mu$ g/cm <sup>2</sup> )		
		ランニング 処理前	ランニング 処理後	
47	-	25.8	24.6	比較例
48	(D)	7.2	24.2	"
49	(E)	5.9	24.5	"
50	(F)	6.7	15.9	"
51	(G)	7.1	18.0	"
52	(1)	3.5	2.3	本発明
53	(4)	3.2	2.0	"
54	(15)	4.3	3.0	"

この結果からわかるように本発明の化合物は漂白定着液中で持続的に脱銀促進効果を有する。

## 実施例-10

下塗りを施した三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を重ね塗布して多層カラー感光材料Dを作製した。

## (感光層組成)

各成分に対応する数字は、g/ml単位で表した塗布量を示し、ハロゲン化銀については、銀換算の塗布量を示す。ただし、増感色素については、同一層のハロゲン化銀/モルに対する塗布量をモル単位で示す。

なお、沃臭化銀乳剤に記した変動係数は粒径に係る変動係数である。また分散剤とは、同一層内の疎水性耐塩散性化合物を分散するための高沸点有機溶剤を意味する。

## 第1層(ハレーション防止層)

黒色コロイド銀	0.2
ゼラチン	1.0
紫外線吸収剤UV-1	0.1
紫外線吸収剤UV-2	0.1
紫外線吸収剤UV-3	0.1
分散剤 OI1-1	0.02

## 第2層(中間層)

微粒子臭化銀(平均粒径0.07 $\mu$ )	0.15
ゼラチン	1.0

## 第3層(第1赤感乳剤層)

単分散沃臭化銀乳剤 (沃化銀 2 モル%、平均粒 径 $0.3\mu$ 、変動係数 19%)		
ゼラチン	0.9	
増感色素 S-A	$2.0 \times 10^{-4}$	
増感色素 S-B	$1.0 \times 10^{-4}$	
増感色素 S-C	$0.3 \times 10^{-4}$	
カブラー Cp-1	0.5	
カブラー CC-1	0.2	
カブラー DIR-1	0.02	
カブラー DIR-2	0.01	
分散溶剤 OI1-1	0.1	
分散溶剤 OI1-2	0.1	

## 第4層 (第2赤感乳剤層)

単分散沃臭化銀乳剤 (沃化銀 5 モル%、平均粒 径 $0.7\mu$ 、変動係数 18%)		
ゼラチン	1.0	
増感色素 S-A	$3 \times 10^{-4}$	
増感色素 S-B	$1.5 \times 10^{-4}$	
増感色素 S-C	$0.45 \times 10^{-4}$	
カブラー Cp-2	0.15	

カブラー DIR-3	0.05
分散溶剤 OI1-2	0.05

## 第7層 (第2緑感層)

多分散沃臭化銀乳剤 (沃化銀 7 モル%、平均粒 径 $0.8\mu$ 、変動係数 15%)		
ゼラチン	0.9	
増感色素 S-D	$0.7 \times 10^{-4}$	
増感色素 S-E	$2.8 \times 10^{-4}$	
増感色素 S-F	$0.7 \times 10^{-4}$	
カブラー Cp-5	0.15	
カブラー CC-2	0.05	
カブラー DIR-3	0.01	
分散溶媒 OI1-1	0.08	
分散溶媒 OI1-3	0.03	

## 第8層 (イエローフィルター層)

黄色コロイド銀	0.2
ゼラチン	0.8
化合物 Cp d A	0.2
分散溶剤 OI1-1	0.1

## 第9層 (第1青感乳剤層)

カブラー Cp-3	0.05
カブラー CC-1	0.03
カブラー DIR-1	0.01
分散溶剤 OI1-2	0.1

## 第5層 (中間層)

ゼラチン	1.0
化合物 Cp d-A	0.05
分散溶剤 OI1-2	0.01

## 第6層 (第1緑感乳剤層)

単分散沃臭化銀乳剤 (沃化銀 3 モル%、平均粒 径 $0.3\mu$ 、変動係数 19%)		
径 $0.5\mu$ )	0.8	
ゼラチン	1.0	
増感色素 S-D	$1 \times 10^{-4}$	
増感色素 S-E	$4 \times 10^{-4}$	
増感色素 S-F	$1 \times 10^{-4}$	
カブラー Cp-4	0.4	
カブラー Cp-5	0.4	
カブラー CC-2	0.1	

単分散沃臭化銀乳剤 (沃化銀 6 モル%、平均粒 径 $0.3\mu$ 、変動係数 20%)		
径 $0.6\mu$ 、変動係数 17%)	0.4	

単分散沃臭化銀乳剤 (沃化銀 5 モル%、平均粒 径 $0.6\mu$ 、変動係数 17%)		
径 $0.6\mu$ 、変動係数 17%)	0.4	

ゼラチン	2.0
増感色素 S-G	$1 \times 10^{-4}$
増感色素 S-H	$1 \times 10^{-4}$
カブラー Cp-6	0.9
カブラー DIR-1	0.05
分散オイル OI1-3	0.9

## 第10層 (第2青感乳剤層)

単分散沃臭化銀乳剤 (沃化銀 8 モル%、平均粒 径 $1.5\mu$ 、変動係数 14%)		
径 $1.5\mu$ 、変動係数 14%)	0.5	
ゼラチン	0.5	
増感色素 S-G	$5 \times 10^{-5}$	
増感色素 S-H	$5 \times 10^{-5}$	
カブラー Cp-6	0.2	
カブラー DIR-1	0.02	
分散溶媒 OI1-3	0.01	

## 第11層 (第1保護層)

ゼラチン	0.5
紫外線吸収剤UV-1	0.1
紫外線吸収剤UV-2	0.1
紫外線吸収剤UV-3	0.1
紫外線吸収剤UV-4	0.1
分散溶媒O i l - 4	0.01

## 第12層(第2保護層)

## 微粒子臭化銀乳剤

(平均粒径0.07 $\mu$ ) 0.25

ゼラチン 0.5

## ポリメチルメタクリレート粒子

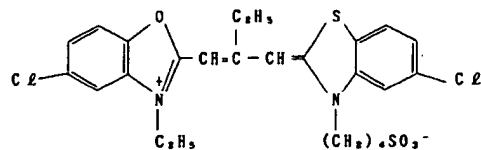
(直径1.5 $\mu$ ) 0.2

## ホルムアルデヒド失活剤

C p d - B 0.5

その他、界面活性剤W-1、硬膜剤H-1を添加した。

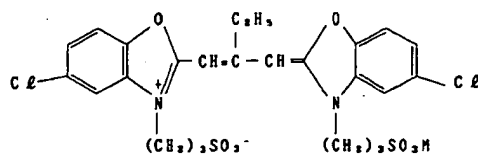
## S-A



S-B ; 実施例6の増感色素Ⅲに同じ

S-C ; 実施例6の増感色素Ⅱに同じ

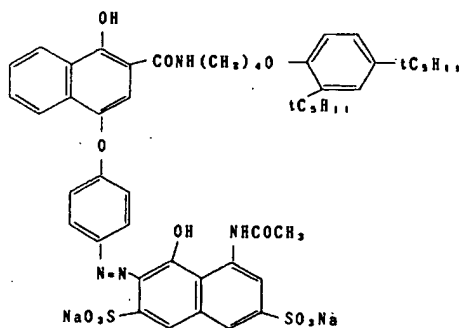
## S-D



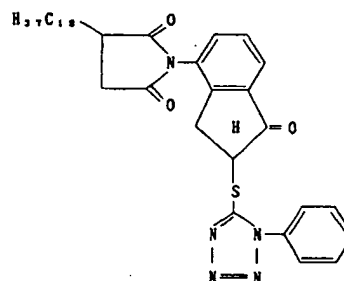
C p - 1 ; 実施例1のE x C - 1に同じ

但し、R<sub>1</sub> = Cl, R<sub>2</sub> = CN

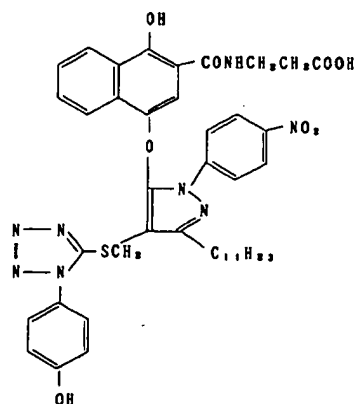
## C C - 1



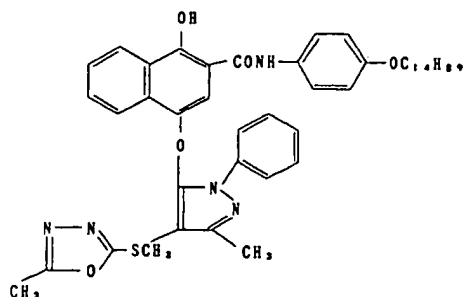
## D I R - 2



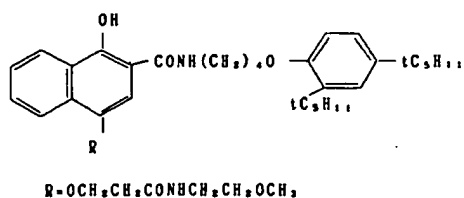
## D I R - 3



## D I R - 1



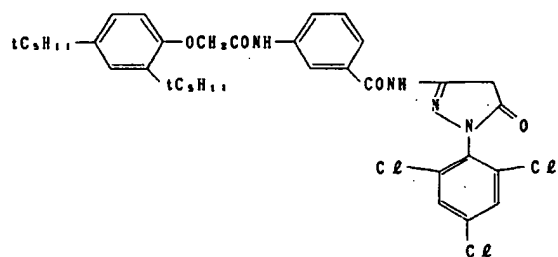
Cp-2



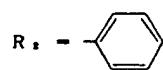
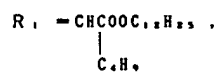
Cp-3: 上記 Cp-2 に同じ

但し、R = H

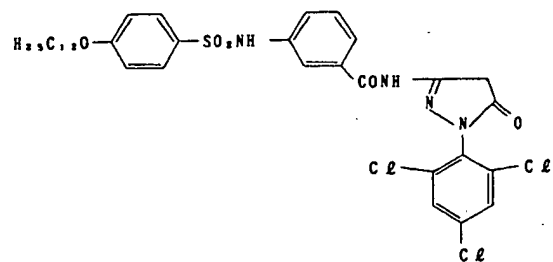
Cp-4



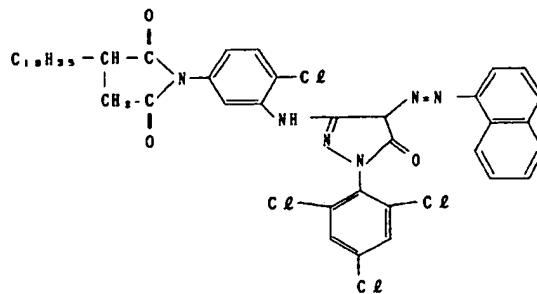
Cp-6: 実施例7のC-5と同じ、但し



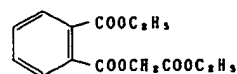
Cp-5



CC-2

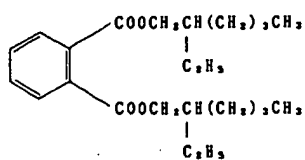


O11-3

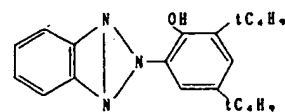


UV-1: 実施例1のUV-2と同じ

O11-1

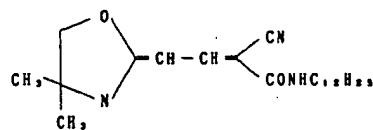


UV-2



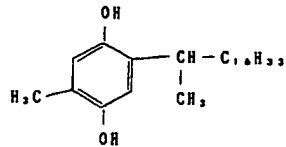
UV-3: 実施例1のUV-1と同じ

UV-4

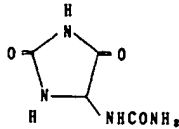




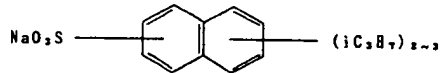
C p d - A



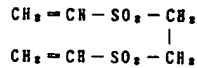
C p d - B



W - 1



H - 1



実施例-3において感光材料Aの代わりに以上の様にして作製した感光材料Dを用いて同様なテストを行なったところ同様な結果が得られた。

また、実施例-9において、ランニング後の本発明の処理液(No 90~92)を用いて、像露光した下記感光材料を処理したところ、脱銀が充分行なわれ、良好な写真性が得られた。

富士写真フィルム製

スーパーHR100、スーパーHR200、  
スーパーHR400、スーパーHR1600、

小西六写真工業製

SRV100、SR200、SR400、S  
R1600、

イーストマンコダック製

VRG100、VR200、VR400、V  
R1000、

アグファ・ゲバルト製

XRS100、XR200、XR400、

スリーエム製

HR100、HR200、HR400

## 手続補正書

昭和62年12月22日

特許庁長官 殿

1. 事件の表示 昭和62年特願第185030号
2. 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料の処理方法
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地  
名 称 (520) 富士写真フィルム株式会社  
代表者 大 西 實

連絡先 〒106 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
富士写真フィルム株式会社 東京本社  
電話 (406) 2537

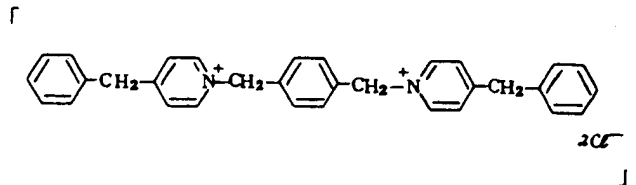
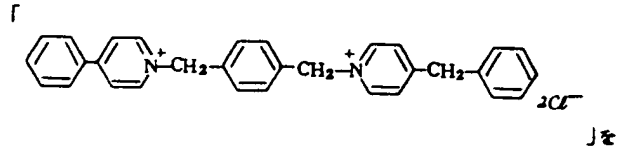
4. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

5. 補正の内容  
明細書の「発明の詳細な説明」の項の記載を下記の通り補正する。

- 1) 第5頁20行目の  
「138842号」を  
「1138842号」

と補正する。

- 2) 第14頁構造式(4)の



と補正する。



- 3) 第43頁3行目の  
「塩化銀、」の後に  
「塩臭化銀、」

を挿入する。

- 4) 第92頁表-3の

「

26	,	$1.5 \times 10^{-4}$	$\Delta$	13.0
27	,	$5 \times 10^{-4}$	$\times$	10.6

」

を

「

26	,	$1.5 \times 10^{-4}$	$\bigcirc$	13.0
27	,	$5 \times 10^{-4}$	$\bigcirc$	10.6

」

と補正する。